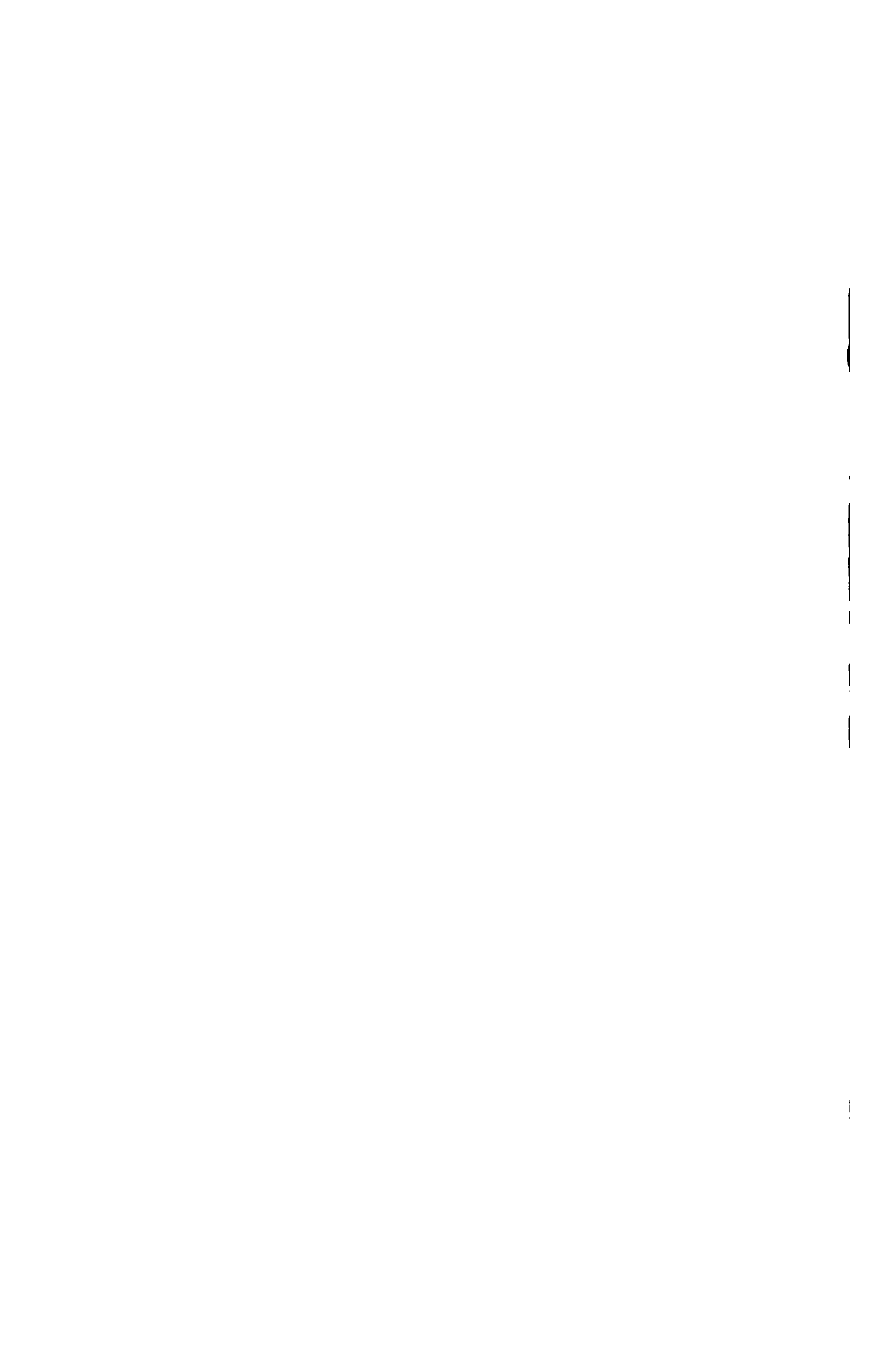
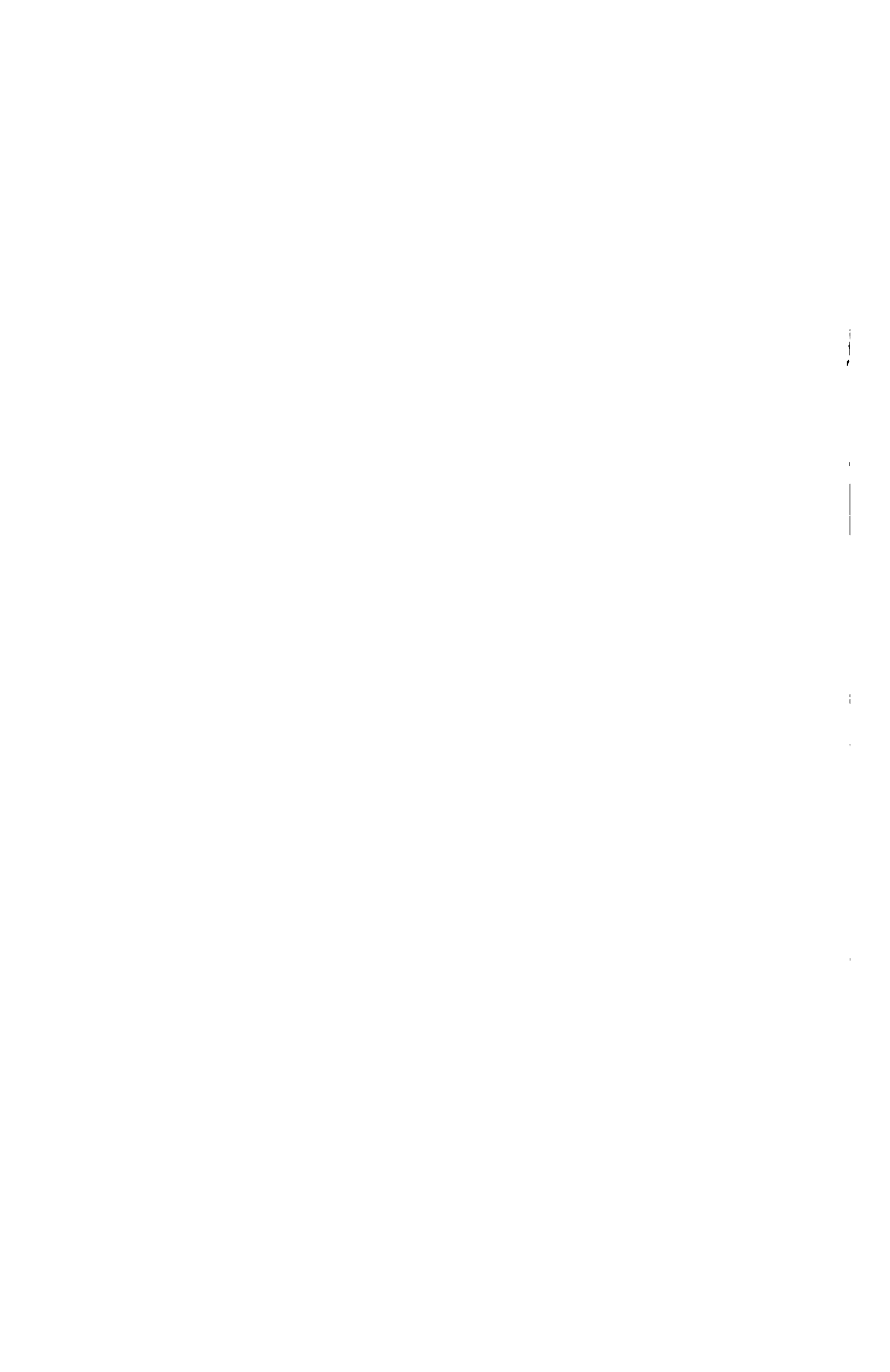








~~5 Février 1895~~ 3e série, t. XIII-~~XIV~~

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain

1895

Avis au relieur. — Le *Bulletin* paraît en deux parties, dont les feuilles so au cours de l'année, publiées sous une même couverture. Il sera facile de classer, par les signatures **Mémoires — Travaux étrangers.**

Pour tout ce qui concerne la rédaction du Bulletin,
s'adresser à M. BÉHAL, secrétaire général, 111, boulevard de Port-Royal.

SOMMAIRE DU N° 3

LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU

POUR L'ANNÉE 1895.

Président :

M. MAQUENNE

Vice-Présidents :

MM. MOISSAN.
WYROUBOFF.

MM. BÉCHAMP.
SUILLIOT.

Secrétaires :

MM. BÉHAL.
VERNEUIL.

Vice-Secrétaires :

MM. BIGOT.
LINDET.

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. CH. CLOËZ.

Membres du Conseil :

MM. LE BEL.
ANDRÉ.
TANRET.
RIBAN.
FRIEDEL.
SCHUTZENBERGER.

MM. A. COMBES.
HANRIOT.
SCHEURER-KESTNER.
ENGEL.
ADRIAN.
JOLY.

Membres du Conseil non résidants :

MM. PÉCHINEY, BUISINE, HALLER, BARBIER.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS.

(1895)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date de la donation.		fr.
1888.	**Silva** (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	**Rigout**, docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente anuuelle de 1,200 fr.	
1880.	**Solvay et Cie**, manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	**Solvay et Cie**, à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1880.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	**Perret** (Michel), administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	**Engel** (Alfred), à Mulhouse (Alsace)	5,000
1880.	**Menier**, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5,000
1894.	**Ménier**, à Paris	2,000
1880.	**Poirrier**, sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette	5,000
1894.	**Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis**	5,000
1894.	**Scheurer-Kestner**, sénateur, à Paris	5,000
1894.	**Fabrique de produits chimiques de Thann** (Alsace)	2,000
1894.	**Scheurer-Lauth et Cie**, à Thann (Alsace)	2,000
1894.	**Scheurer** (Albert), à Thann, (Alsace)	1,000
1894.	**Scheurer** (Oscar), à Thann (Alsace)	500
1894.	**Kestner et Cie**, à Giromagny (Territoire de Belfort)	1,000

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, le nom des membres bienfaiteurs.

Date de la donation.		fr.
1894.	**Fabriques de produits chimiques du Nord** (Lille)	3,000
1880.	**Kuhlmann** (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé).	1,000
1894.	**Gillet et fils**, à Lyon	3,000
1894.	**Laire** (G. de), à Paris	3,000
1994.	**Adrian et Cie**, à Paris	2,000
1894.	**Banque de France**, à Paris	2,000
1894.	**Blanchisserie de Thaon** (Vosges)	2,000
1894.	**Chiris** (Léon), sénateur, à Paris	2,000
1880.	**Compagnie des chemins de fer du Midi**, 54, boulevard Haussmann	2,000
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud	2,000
1894.	**Compagnie générale des produits chimiques du Midi**, à Marseille	2,000
1894.	**Coppet** (de), à Nice	2,000
1894.	**Établissement Malétra**, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure).	2,000
1894.	**Favre** (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	2,000
1894.	**Fabrique de produits chimiques de Dieuze** (Alsace-Lorraine)	2,000
1894.	**Klotz** (Victor)	2,000
1894.	**Manufacture lyonnaise de matières colorantes**, à Lyon.	2,000
1880.	**Pechiney et Cie**, manufacturiers à Salindres (Gard)	1,000
1894.	**Péchiney et Cie** (A.-R.), à Salindres (Gard)	2,000
1894.	**Péchiney et Cie** (A.-R.), à Salindres (Gard)	500
1881.	**Rigaud et Chapoteau**, 8, rue Vivienne	1,000
1894	**Rigaud** (de la maison R. et Chap.), à Paris	2,000
1894.	**Schaeffer et Cie** à Pfastatt (Alsace)	2,000
1881.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace)	1,000
1894.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier, à Dornach (Alsace).	2,000
1889.	**Alvergniat**, 10, rue de la Sorbonne	1,000
1880.	**Armet-de-Lisle**, manufacturier, 18, rue Malher	1,000
1894.	**Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition** de Chicago	1,500
1894.	**Blin et Blin**, à Elbeuf	1,000
1880.	**Chambre syndicale des produits chimiques**, place des Vosges, 9, à Paris	1,000
1894.	**Chambre syndicale des produits chimiques**, place des Vosges, 9, à Paris	1,000
1894.	**Coignet et Cie**, à Lyon	1,000
1894.	**Compagnie parisienne des couleurs d'aniline**, à Paris.	1,000
1894.	**Compagnie générale du gaz**, à Paris	1,000
1880.	**Compagnie des salins du Midi**, 84, rue de la Victoire	1,000
1894.	**Couvreur frères**, à Paris	1,000
1880.	**Dalsace**, manufacturier, 6, rue Rougemont	1,000
1894.	**Deschamps frères**, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse)	1,000
1880.	**Desmazures** (Gustave), manufacturier, 47, rue de Berlin, à Paris	1,000
1894.	**Desmazures** (Gustave), manufacturier, 47, rue de Berlin, à Paris	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	**Desmoutis, Lemaire et Cie**, à Paris	1,000
1894.	**Doix Mulaton et Woef**, à Lyon	1,000
1880.	**Dollfus** (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	1,000
1880.	**Eichthal** (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins	1,000
1887.	**Fontaine**, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	1,000
1894.	**Fumouze**, à Paris	1,000
1894.	**Garnier et Cie**, à Lyon	1,000
1880.	**Gibert**, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher	1,000
1880.	**Grenet**, de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty	1,000
1894.	**Gros, Roman et Cie**, à Wisserling (Alsace)	1,000
1880.	**Guimet**, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône)	1,000
1880.	**Gunzburg** (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris	1,000
1880.	**Hachette**, libraire-éditeur, (décédé)	1,000
1894.	**Hébré et Girault**, à Paris	1,000
1881.	**Hentsch, Lutscher et Cie**, banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin	1,000
1894.	**Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris	1,000
1892.	**Holtzer** (Marcel), 19, rue de la Faisanderie, Paris	1,000
1894.	**Koechlin frères**, à Mulhouse (Alsace)	1,000
1894.	**Lambiotte** (Georges), à Prémery (Nièvre)	1,000
1894.	**Le Bel** (Achille)	1,000
1894.	**Levainville et Cie**, à Paris	1,000
1894.	**Marchéville-Daguin et Cie**, à Paris	1,000
1880.	**Masson** (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris	1,000
1894.	**Masson** (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris	1,000
1894.	**Mante, Legré et Cie**, à Marseille	1,000
1894.	**Max frères**, à Paris	1,000
1894.	**Mines de Bouxwiller**, à Laneuveville-devant-Nancy	1,000
1894.	**Origet et Destreicher**, à Paris	1,000
1894.	**Pharmacie Centrale de France**, à Paris	1,000
1894.	**Périer-Lefranc**, à Paris	1,000
1895.	**Petit** (E.), à Paris	1,000
1894.	**Pillon frères et Buffet**, à Nantes	1,000
1887.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple	1,000
1894.	**Poulenc frères**, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple	1,000
1894.	**Raffinerie Say**, à Paris	1,000
1894.	**Renaud, Carron, Bonet et Cie**, à Lyon	1,000
1894.	**Schlumberger** (Théodore), à Mulhouse (Alsace)	1,000
1894.	**Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis**, à Paris	1,000
1894.	**Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche** (Nord)	1,000
1894.	**Steiner** (Charles), à Ribeauvillé (Alsace)	1,000
1875.	**Suilliot** (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie	1,000
1894.	**Suilliot** (H.), 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris	1,000
1894.	**Usines de produits chimiques de Hautmont** (Nord)	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	**Weiss Fries**, à Kingersheim (Alsace)	1,000
1894.	**Brasserie de Tantonville**	500
1894.	**Desmarais frères**, à Paris	500
1894.	**Deutsch** (les fils de A.)	500
1894.	**Fenaille et Despeau**, à Paris	500
1894.	**Grands Moulins de Corbeil**	500
1894.	**Guichard**, sénateur, á Paris	500
1894.	**Lacroix et Cie** (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord)	500
1894.	**Linet** (P.), à Paris	500
1894.	**Marnas** (J.-A.), à Thurins (Rhône)	500
1894.	**Marquet**, à Paris	500
1894.	**Société Lestaque**, à Marseille	50
1894.	**Borax Company**, à Maisons-Laffite	500
1894.	**Prince** (Amédée), à Paris	200
1894.	**Tancrède**, à Paris	200
1894.	**Bardot**, à Paris	100
1894.	**Berthier**, à Paris	100
1894.	**Stamm**, chimiste, à Wesserling (Alsace)	100

SOUSCRIPTEURS ANNUELS A LA SECTION INDUSTRIELLE

Date de l'admission.

1888. **Adrian**, rue de la Perle, 11.

Arnavon (Honoré), à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1876. **Barruel**, 1, place d'Alleray.

1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).

1889. **Bollorée-Sœhnée**, vernis, rue des Filles-du-Calvaire, 19.

1888. **Bonnard** (de), rue Lafayette, 130.

1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, rue du Caire, 31.

Chalmel (G.), avenue Daumesnil, 32.

1890. **Claudon** (G.), distillateur, à Denain (Nord).

1880. **Compagnie de Saint-Gobain**, rue Sainte-Cécile, 9,

1888. **Daguin et Cie**, rue de Château-London, 44.

1888. **Dehaynin**, rue de Rivoli, 224.

1889. **Delval et Pascalis**, produits chimiques, rue Chapon, 5.

1888. **Deutsch**, avenue de Messine, 14.

1889. **Dubois** (Ch.), produits chimiques, Chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1889. **Duperron**, pharmacien, rue des Rosiers, 3 *ter*.

1880. **Expert-Besançon**, rue du Château-des-Rentiers, 187.

1888. **Gatine**, rue des Rosiers, 23.

1888. **Gillet** (E), rue Payenne, 3.

1888. **Hatton**, rue de la République, 38, à Montreuil-sous-Bois (Seine).

Date de l'admission.

1888. **Joulie**, rue du Faubourg-Saint-Denis, 191.
1889. **Kock** (J.-J.), Compagnie de la couleur d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1888. **Kolb** (Etablissement Kuhlmann), à Lille (Nord).
1889. **Lesieur** (G.), maison Desmarais, frères, rue de Londres, 29.
1888. **Levainville** et **Rambaud**, rue du Parc-Royal, 16.
1888. **Lorilleux**, rue Suger, 16.
1889. **Mallet** (P.), manufacturier, 20, rue de Paradis.
Manufacture B. Grimes, rue Sainte, 21, à Marseille.
1888. **Marquet de Vasselot**, rue Vieille-du-Temple, 15.
Michaud (J.) Fils frères, à Aubervilliers (Seine).
1880. **Péchiney** et Cie, à Alais (Gard).
Périer, quai d'Issy, 21, à Issy-sur-Seine.
1889. **Pilon** frères et **Buffet**, manufacturiers, à Chantenay, près Nantes (Loire-Inférieure).
1880. **Poirrier**, avenue de Messine, 10.
1887. **Poulenc** (Gaston), rue Vieille-du-Temple, 92.
1889. **Ringaud, Meyer et Cie**, couleurs, rue Grange-aux-Belles, 33.
1889. **Roques** (M.), produits chimiques, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, 36.
1858. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charron.
Société anonyme de Produits chimiques (Etablissements Malétra), rue de Rivoli, 140.
Société anonyme de Produits chimiques de Saint-Denis, rue Taibout, 52.
1880. **Solvay et Cie**, rue Pavée-au-Marais, 24.
1875. **Suilliot**, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, 21.
1888 **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1889. **Tugot** frères, couleurs et vernis, rue du Renard, 5.
1888. **Vée**, rue Vieille-du-Temple, 24.

SOCIÉTAIRES DE LA SECTION INDUSTRIELLE

1889. **Aulagne** (E.), pharmacien, rue de la République, 47, à Saint-Etienne (Loire).
1888. **Blot** (Ernest), rue Beaumarchais, 63, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
1888. **Cabanes**, chimiste, maison Sordes, Huillard et Cie, à Suresnes (Seine).
Chassaing, avenue Victoria, 6.
1889. **Coux** (J. De la), rue de Bretagne, 8, à Asnières.
Delaux (A.), à Asnières.
1889. **Dubosc** et **Suber**, passage Duranton, 17.
1888. **Finot**, chimiste de la Borax Company, à Maisons-Laffite (Seine-et-Oise).

Date de l'admission.

Fruneau (E.), rue du Chapeau-Rouge, 13, à Nantes (Loire-Inférieure).
1887. **Gigodot** et **Laprévoté**, rue de Béarn, 3, à Lyon.
1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc de Saint-Maur (Seine).
1889. **Leroy** (Vve Ch.), rue Montmartre, 70.
Lombard (E.), rue Grignon, 32, Marseille (Bouches-du-Rhône).
Ménétrel et Cie (Alfred), à Maizières, par Chevillon (Haute-Marne).
Mourrut et Cie (H.).
Renault (Ed.), rue Sévigné, 29
1889. **Roudel frères et Genestout**, produits chimiques, à Bordeaux.
1889. **Rouhier** (A.), rue Amelot, 9.
1886. **Rousseau** (Paul), 16, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
Société anonyme de produits chimiques d'Haumont, à Haumont (Nord).
Thévenot, pharmacien, à Dijon (Côte-d'Or).
Weeger (Alexandre), rue Saint-Martin, 322.

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

1873. **Ador** (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1881. **André** (Gustave), 22, rue du Regard, Paris.
1883. **Arata** (le Dr Pedro N.), director de la officina quimica y profesor de quimica à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1860. **Armand**, chez M. Mellier, 17, rue Séguier, Paris.
1884. **Arth** (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Aubergier**, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1860. **Bardy**, 9, rue Cambon, Paris.
1863. **Baubigny**, 1, rue Legoff, Paris.
1863. **Beckers**, à Tuttschin (Podolie) (Russie).
1886. **Béhal** (A.), pharmacien en chef de l'hôpital Ricord, secrétaire général de la Société, 111, boulevard de Port-Royal.
1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1866. **Bolton** (Carrington), University Club, New-York City (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), répétiteur à l'Ecole polytechnique, 1, rue Cardinal-Lemoine, Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

*

Date de l'admission.

1867. **Bourgoin**, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle, Paris.
1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-College, East 49th Street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1878. **Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1871. **Coppet** (de), 41, villa Irène, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 8 *bis*, boulevard de Courcelles, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), sous-chef du laboratoire municipal, 36, rue d'Ulm, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de Médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris.
1893. **Ferrand**, 53, boulevard Saint-Michel, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 22, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université 705, North 40th Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernez** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1893. **Godefroy** (l'abbé).
1876. **Gorgeu** (Alex.), 8, rue Montbauron, à Versailles (Seine-et-Oise).
1863. **Gramont** (A. de), licencié ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et Cie, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1893. **Guerlain** (Jacques), 19, rue Legendre, Paris.
1862. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 42, avenue des Gobelins, Paris.
1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).

Date de l'admission.

1876. **Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Hallopeau**, 30, rue Mazarine, Paris.
1878. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 38, rue des Écoles, Paris.
1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
1895. **Loire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris.
1869. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.
1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
1869. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.
1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), 36, rue de Prony, à Paris.
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sèvres, Paris.
1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
1864. **Maumené** (E.), 91, avenue de Villiers, Paris.
1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 47, Broadhurst Gardens South Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
1868. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de Cincinnati, Ohio (U. S. A.)
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
1872. **Pabst** (Albert), chimiste, 12, avenue Stinville, à Charenton (Seine).
1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.
1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).
1878. **Rémont** (Albert), villa Bellevue, à Puteaux (Seine).
1891. **Reverdy**, 20, rue de Tournon, Paris.
1889. **Richards** (Edgard), office of internal Revenul Treasury, 1621, H. street, N. W. Washington D. C. (Etats-Unis).
1875. **Richet** (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.
1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 *bis*, rue de Rennes, Paris.
1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.

Date de l'admission.

1895. **Romilly** (de), 25, avenue Montaigne, Paris.
1864. **Roussille**, 40, rue Truffaut, Paris.
1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Scheurer** (Albert), à Thann (Alsace).
1858. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 8, rue Pierre-Charron, Paris.
1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.
1858. **Vée**, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1869. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille.
1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDENTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
1886. **Adet** (Constant), 140, rue Lafayette, Paris.
1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
1883. **Allain Lecanu**, 36, quai de Béthune, Paris.
1888. **Armengaud** aîné, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris.
1886. **Arnaud**, professeur au Muséum, 63, rue de Buffon, Paris.
1875. **Aubin**, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.
1894. **Audistère**, pharmacien de 1re classe, 20, rue de Rivoli, Paris.
1888. **Auger** (V.), 12, place Thiers, à Saint-Denis (Seine).
1884. **Bailhache**, 6, rue du Vieux-Versailles, à Versailles (Seine-et-Oise).
1894. **Barbier**, 19, rue Louis-le-Grand, Paris.
1876. **Barruel** (Paul), industriel, 1, place d'Alleray, Paris-Vaugirard.
1886. **Barruel** (Paul Numa) fils, chimiste, usine Bourgeois jeune, boule-d'Alfort, à Ivry-Port (Seine).
1861. **Béchamp**, 15, rue Vauquelin, Paris.
1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 43, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
1894. **Berlemont** (C.), constructeur d'appareils de chimie, 4 et 11, rue Cujas.
1890. **Berlioz** (Dr), pharmacien, rue de la Vrillière, 2 Paris.

Date de l'admission.

1891. **Bertrand** (Gabriel), 188, boulevard Voltaire, Paris.
1874. **Bidet**, 96, boulevard Saint-Germain, Paris.
1886. **Bigot** (A), 9 *bis*, rue d'Assas, Paris.
1892. **Blondel**, 5, rue Leverrier, Paris.
1888. **Blot**, 63, rue Beaumarchais, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
1888. **Bockairy** (M.), chimiste au laboratoire municipal, 51, rue St-André-des-Arts, Paris.
1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
1886. **Boissieu** (Pierre de), 3, rue Las-Cases, Paris.
1889. **Bolloré-Sœhnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
1888. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
1892. **Brochet**, préparateur à l'Ecole de physique et de chimie, 12, rue Mabillon, Paris.
1889. **Brun** (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris.
1894. **Buchet**, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris.
1895. **Bugniot**, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux, 34, rue de la Ville-L'Évêque, Paris.
1886. **Bullier** (L.), 12, avenue d'Orléans, Paris.
1882. **Burcker** (E.), 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1892. **Bureau** (Joseph), 24, quai de Béthune, Paris.
1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
1890. **Cambier**, 65, rue Claude-Bernard, Paris.
1888. **Carez** (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris.
1873. **Carnot**, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1895. **Chaband** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 12, rue de la Sorbonne, Paris.
1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), docteur ès-sciences, 9, avenue de Saxe, Paris.
1881. **Chapoteau**, fabricant de produits pharmaceutiques, 14, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1894. **Charabot** (Eugène), licencié ès-sciences, 23, avenue d'Iéna, Paris.
1891. **Chardonnet** (Comte de), 43, rue Cambon, Paris.
1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris.
1892. **Charpin** (de), 53, avenue Montaigne, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), 8, rue Dauphine, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 25, Faubourg-du-Temple, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1863. **Christofle**, 56, rue de Bondy, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard Raspail, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.

Date de l'admission.

1889. **Clermont** (Arthur), 10, rue de l'Abbaye, Paris.
1894. **Cochin** (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris.
1879. **Colson** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 7, rue Legoff, Paris.
1883. **Combes** (Alphonse), maître de conférences à la Faculté des sciences, 14, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 15, rue Bara, Paris.
1894. **Cornette**, pharmacien, 157, rue Nationale, Paris.
1891. **Dardanne** (Alfred), pharmacien, 22, rue Miromesnil.
1884. **Darzens**, préparateur de chimie à l'École Polytechnique, 24, rue de la Cerisaie, Paris.
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1893. **Decis**, pharmacien, 55, rue du Cherche-Midi, Paris.
1893. **Decron** (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1888. **Dehaynin** Félix), 244, rue de Rivoli, Paris.
1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. **Delachanal**, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1885. **Delaurier**, ingénieur électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1894. **Delépine**, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris.
1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret.
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
1861. **Depouilly** (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris.
1895. **Desprez** (G.), phermacien de 1re classe, 115, rue Saint-Honoré, Paris.
1891. **Desesquelle** (Dr), 14, rue de Beaune, Paris.
1891. **Desgrez**, interne à l'hôpital Ricord, Paris.
1893. **Despierres** (Albert), 60, rue de Vaugirard, Paris.
Desvignes, pharmacien, Faubourg Saint-Denis, 42, Paris.
1888. **Deutsch** (H.), 4, place des États-Unis, Paris.
1884. **Didier** (Paul), Dr ès-sciences, examinateur d'admission à l'Ecole spéciale militaire, 17, rue Mallebranche, Paris.
1893. **Didier** (Gaston), 69 *bis* boulevard de Courcelles, Paris.
1878. **Dietz** (Henri), 173, rue de Charenton, Paris.
1888. **Ditte**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1893. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
1889. **Dubosc** frères et **Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1889. **Duperron**, pharmacien, 3 *ter*, rue des Rosiers, Paris.
1892. **Dupont** (Justin), 112, boulevard Rochechouart, Paris.
1885. **Eichthal** (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
1883. **Ehrmann** (Edouard), 32, rue de Maubeuge, Paris,
1888. **Eliacheff** (Mme Pauline), 7, rue de la Tombe-Issoire, Paris.
1879. **Engel**, professeur à l'École centrale, 50, rue d'Assas, Paris.
1890. **Etaix** (L.), 167, rue de Rennes, Paris.

Date de l'admission.

1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 15, rue Vauquelin, Paris.
1894. **Eury** (Joseph), 49, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1850. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
1885. **Famel** (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris.
1894. **Fermé** (G.), 9, cité Trévise, Paris.
1880. **Fernbach** (Aug.), 25, rue Dutot (Institut Pasteur), Paris.
1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 97, boulevard Arago, Paris.
1892. **Freundler**, 16, rue Gay-Lussac, Paris.
1890. **Fribourg** (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 26, rue des Écoles, Paris.
1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg Saint-Denis, Paris.
1890. **Garnier**, pharmacien, 8, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
1890. **Garros** (Félix), 3, rue de l'Abbé-de-l'Épée, Paris.
1891. **Gasselin**, pharmacien en chef de l'hôpital Broca, Paris.
1888. **Gatine** (G.), 23, rue des Rosiers, Paris.
1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris.
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1894. **George**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 38, rue Vittal, Paris.
1891. **Georgeot**, 8, rue Poulletier, Paris.
1894. **Gilbert**, 19, rue Jean-Jacques-Rousseau, Paris.
1888. **Gillet** (Albert), 101, rue d'Aboukir, Paris.
1888. **Gillet** (E.), 4, rue Payenne, Paris.
1858. **Girard** (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1891. **Girard** (Alexandre), chimiste-expert, 61, rue de l'Arcade, Paris.
1884. **Giraud**, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris
1891. **Glaise**, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris.
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris.
1895. **Gœzer**, préparateur au Lycée Buffon, 56, boulevard du Montparnasse, à Paris.
1893. **Goupil** (Henri), pharmacien, 48, rue Jacob, Paris.
1892. **Granger**, 9, rue Gounod, Paris.
1887. **Greder** (Léon), 39, rue Jouffroy, Paris.
1869. **Grimaux** (Ed.), membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 8, rue d'Ulm, Paris.
1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, boul. Ney, Paris.
1874. **Gundelach** (Ch.), 16, rue Saint-Pétersbourg, Paris.
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard (Paris).
1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1864. **Hautefeuille**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 28, rue du Luxembourg, Paris.

Date de l'admission.

1893. **Hébert** (Alexandre), 66, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Hebré**, 25, rue des Écouffes, Paris.
1887. **Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris.
1868. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
1869. **Jannettaz**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891. **Jannettaz** (Paul), ingénieur des Arts et Manufactures, 68, rue Claude-Bernard, Paris.
1880. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1895. **Joannis**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 11, rue Léopold-Robert, Paris.
1867. **Joffre** (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1876. **Joly**, professeur-adjoint à la Faculté des sciences, 2, square du Croisic, Paris.
1888. **Joulie**, 191, faubourg Saint-Denis, Paris.
1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
1894. **Klotz** (Henri), 51, avenue Montaigne, Paris.
1894. **Knœrtzer**.
1873. **Kreiss** (Adolphe), administrateur directeur des Brasseries de la Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1880. **Lacroix** (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès-sciences, 2, square du Roule, Paris.
1884. **Lafont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 45, faubourg Saint-Jacques, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
1890. **Lantz**, 34, boulevard Magenta, Paris.
1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès-sciences, 59, rue Claude-Bernard, Paris.
1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Charlet, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1894. **Lavaux**, 1, place Sorbonne, Paris.
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, faubourg Saint-Honoré, Paris.
1864. **Lemoine** (G.), examinateur de sortie pour la chimie à l'École polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1895. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris.
1889. **Leroy** (Vve), 70, rue Montmartre, Paris.
1889. **Lesieur** (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
1889. **Lespieau**, agrégé de l'Université, 14, rue de Buci, Paris.

Date de l'admission.

1894. **Letour**, préparateur au laboratoire de M. Riban, 8, rue Michelet, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1860. **Lhote** (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris.
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 4, avenue du Trocadéro, Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1859. **Luynes** (Victor de), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 16, rue de Bagneux, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.
1888. **Maillard**, 66, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.
1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Villefaux, Paris.
1892. **Mantois** (E.), verrier, 30, rue Lebrun, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), aide-naturaliste au Muséum, 82, boulevard Beaumarchais, Paris.
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès-sciences, 15, place de la Madeleine, Paris.
1894. **Marbautin** (Félix), 27, rue des Boulangers, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1890. **Massignon**, ingénieur, 19, rue de Sévigné, Paris.
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 3, place de l'Odéon, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1887. **Meslans** (Maurice), 25, rue Claude-Bernard, Paris.
1883. **Meunier**, 10, rue Jean-de-Beauvais, Paris.
1894. **Midy**, pharmacien de 1re classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1880. **Milius** (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié es-sciences physiques 29, rue du Château-d'Eau, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1890. **Moreigne** (Henri), 84, boulevard de Vaugirard, Paris.
1862. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1890. **Moureu** (Charles), pharmacien en chef de l'Asile Ville-Evrard, 25, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.

Date de l'admission.

1892. **Muttelet** (Fernand), ingénieur chimiste, licencié ès-sciences, avenue Aubert, 86, à Vincennes (Seine).
1891. **Naegeli** (Ernest), 21, rue Valette, Paris.
1894. **Nietzberg**, 18 *bis*, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), docteur ès-sciences, chef du laborotoire de toxicologie, 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. **Olivier** (Louis), docteur ès-sciences, 34, rue de Provence, Paris.
1893. **Oliviero**, préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-La-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto** (Marius), directeur de la Société des parfums de Provence, 8, passage Gourdon, Paris.
1893. **Paillard**, pharmacien de 1re classe, 24, rue de Montessuy, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris
1891. **Passerat**, 83, rue du Temple, Paris.
1859. **Pasteur**, membre de l'Institut, 23, rue Dutot, Paris.
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1878. **Patry**, 20, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.
1890. **Péchard**, à l'École normale, 45, rue d'Ulm, Paris.
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
1893. **Polonowsky** (Max.), 10, rue Gérando, Paris.
1891. **Ponsot**, professeur au lycée Condorcet, 51, rue Claude-Bernard, Paris.
1894. **Porcher**, répétiteur de chimie à l'École d'Alfort, à Alfort (Seine).
1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Perreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.
1888. **Poulenc** (Camille), docteur ès-sciences, 19, rue des Archives, Paris.
1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1872. **Prunier**, professeur à l'École de pharmacie, 123, boulevard de Port-Royal, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, Paris.
1894. **Régnard** (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris.
1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1864. **Riban** (J.), directeur adjoint du Laboratoire d'enseignement chimique des Hautes-Études, 85, rue d'Assas, Paris.
1884. **Rigoulet**, 17, rue Lacépède, Paris.
1893. **Rivals** (Paul), agrégé de l'Université, 40, rue des Écoles.
1889. **Rivière** (G.) et Cie, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1895. **Robin** (Pierre), pharmacien de 1re classe, interne à l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1888. **Roccolino** (baron G. de), 7, rue de Naples, à Paris
1889. **Roques**, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1882. **Rousseau** (G.), 10, rue Méchain, Paris.
1886. **Rousseau** (Paul), 16, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.

Date de l'admission.

1892 **Roussel**, pharmacien, 2, rue du Cherche-Midi, Paris.
1886. **Roux** (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, 223, boulevard Raspail, Paris.
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1880. **Salleron**, 46, quai Henri IV, Paris.
1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
1861. **Schlœsing** (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris.
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil-Paris.
1865. **Schneider** (Th.), 5, rue Bosio, Auteuil-Paris.
1860 **Schutzenberger**, membre de l'Institut, professeur au Collège de France, 18, rue Séguier, Paris.
1893. **Simon** (Louis). 45, rue d'Ulm, Paris.
1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1893. **Target** (Émile), 26, rue Saint-Gilles.
1893. **Tassilly**, préparateur au Collège de France, 6, rue des Ursulines, Paris.
1874. **Thénard** (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
1874. **Thierry** (Dr Maurice de), 119, rue d'Alésia, Paris.
1888. **Thomas** (René), 22, rue Cassette, Paris.
1885. **Thomas** (Victor), 115 *bis*, rue Saint-Jacques, Paris.
1892. **Tilly** (Jean), 11, avenue du Maine, Paris.
1886. **Tissier** (Louis), 218, rue de Grenelle, Paris.
1892. **Tixeron**, 151, rue de Sèvres, Paris.
1887. **Trillat**, 3, rue Franklin, Paris.
1892. **Tripier** (Jules), 51, rue de Dunkerque, Paris.
1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1890. **Van-Eyk**, 4, Porte de Sannois, Argenteuil (Seine-et-Oise).
1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 58, rue Boulard, Paris.
1894. **Vauthier**, pharmacien de 1re classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris.
1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1894. **Verley** (A.), 8, passage Gourdon, Paris.
1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
1889. **Vian** (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris.
1879. **Vieille** (Paul), ingénieur des poudres, 19, quai Bourbon, Paris.
1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
1889. **Virolleaud**, ingénieur, 14, rue de Chabrol, Paris.
1894. **Viron** (Dr), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris.
1885. **Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.
1886. **Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1887. **Voiry** (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris.
1887. **Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.

Date de l'admission.

1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 13, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1868. **Wyrouboff** (G.), docteur ès-sciences, 141, rue de Rennes, Paris.
1874. **Yvon**, pharmacien, 26, avenue de l'Observatoire, Paris.
1892. **Zlostesco**, 34 *ter*, boulevard Saint-Marcel, Paris.

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1889. **Ackermann**, ingénieur des mines, chimiste au laboratoire d'essai des ciments du service du génie, boulevard de Châtillon, à Boulogne-sur-Mer (Pas-de-Calais).
1895. **Aguiar** (Alberto d'), docteur en médecine, au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
1876. **Akestorides** (Théagène), poste restante (Constantinople).
1892. **Ali-Riza**, professeur à l'École impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
1881. **Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1884. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, a Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1894. **Anze** (César), pharmacien de 1re classe, à Cachabamba (Bolivie).
1881. **Apery** (Pierre), pharmacien chimiste, 68, Yuksek-Kaldirin, à Galata, Constantinople.
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1894. **Astre** professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpeilier (Hérault).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 54, strada Scaunele, Bucharest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1870. **Baeyer** (Von), recteur de l'Université de Munich, Bavière.
1892. **Bailly** (René), 33, rue Saint-Jean, à Neufchâteau (Vosges).
1890. **Bailly** (Claude), 11, rue de la Verrerie, Laboratoire des contributions indirectes, Nantes (Loire-Inférieure).
1892. **Banès** (Henri), chimiste, 150 *bis*, boulevard Pereire, Paris.
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1894. **Barbier** (X.), docteur ès-sciences, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
1888. **Barillot** (E.), chimiste à Clamecy (Nièvre).
1887. **Barral** (Dr Etienne), chef des Travaux de clinique médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).

Date de l'admission.

1888. Barthe, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
1894. Bayer (K.-J.), chimiste, Merimac chemical compagny, Boston, Mass. (États-Unis).
1892. Bayrac (H.), professeur agrégé de la Faculté de médecine, 2, rue Arnould de Vivez, à Lille (Nord).
1893. Beilstein, professeur à l'Institut technologique de Saint-Petersbourg (Russie).
1888. Benneville (James S. de), 123, South Sevrenth 7 th., Philadelphie (États-Unis).
1889. Berg. (A.), professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. Bernhard, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Eure).
1888. Billaudot, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1886. Biosca (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
1880. Blaise (Victor), 2, rue Albouy, Paris.
1890. Blanchon-Allegret, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).
1877. Blarez (le Dr Charles), professeur à la faculté de Médecine, 89, rue Porte-Dijeaux, à Bordeaux (Gironde).
1889. Boidin (Aug.), 73, Grande-Route, à Lomme-Canteleu, près Lille.
1890. Bonna (Auguste-E.), docteur ès-sciences, 6, rue Saint-Léger, à Genève (Suisse).
1890. Bouchez (Léon), ingénieur chimiste de la Compagnie française des mines de Laurium Ergasteria (Grèce).
1880. Bourcart (Robert), maison A. et F. Schœller, à Oplad en, près Cologne (Allemagne).
1886. Bourgeois (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1885. Bouveault (L.), 21, rue Chaponnay, à Lyon (Rhône).
1893. Brancovici, ingénieur chimiste, 222, Calea Vittoria, à Bucarest (Roumanie).
1880. Brigonnet père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1891. Brison, à l'usine La Madone, 21 *bis*, quai National, Puteaux (Seine).
1894. Brissonnet, pharmacien de 1re classe, professeur suppléant à l'École de Médecine, à Tours (Indre-et-Loire).
1895. Brunel, lieutenant au 5e régiment d'artillerie, 3, rue des Mousselots, à Besançon (Doubs).
1893. Brunner, professeur à l'Université 3, avenue Davel, Lausanne (Suisse).
1885. Buart (Charles), chimiste à la monnaie de Guatemala (Amérique Centrale).
1881. Buisine (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1889. Buisine (P.), préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1888. Burnay (Eduardo), professeur de zoologie, à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).
1887. Butureano (V.-C.), professeur au lycée, Strada Golia, 67, à Jassy (Roumanie).

Date de l'admission.

1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappelle**, pharmacien de 1re classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1890. **Carel** (Paul), 27, boulevard Lamartine, Le Mans (Sarthe).
1890. **Cartereau** (Albert-Denis), 107 *bis*, rue des Chardonnets, à Colombes (Seine).
1870. **Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
Causse, pharmacien à Orléans (Loiret).
1895. **Cavalier** (Jacques), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 23, avenue de Noailles, à Lyon (Rhône).
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1893. **Charbonnier** (Emile), 12, quai Choiseul, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1893. **Chavanne** (L.), pharmacien, route de Carouze à Genève (Suisse).
1886. **Chesnais**, industriel, 39, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1891. **Chuard**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès-sciences, Maison Kern et Sandoz, à Bâle (Suisse).
1889. **Claisen** (L.), professeur à l'Université, à Aix-la-Chapelle (Allemagne).
1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).
1866. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1889. **Closel** (du), ingénieur, 10, rue Duquesne, à Lyon (Rhône).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 2, rue Cuvier, Lyon (Rhône).
1884. **Coloriano**, docteur ès-sciences, professeur à l'École normale de Bucharest (Roumanie).
1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1892. **Courtois**, au Baradozick-Brest, par Guipavas (Finistère).
1886. **Couturier** (François), docteur ès-sciences, Grange-Haute, par Vienne (Isère).
1889. **Coux** (de la), 8, rue de Bretagne, à Asnières (Seine).
1862. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.
1890. **Crismer** (Léon), professeur à l'École militaire, 77, rue de Namur, à Bruxelles (Belgique).
1889. **Daunis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).

Date de l'admission.

1887. **Davenport** (D[r] Bennett), Medical sanitory chemist Office and Laboratory, 161, Tremont Street, Boston (États-Unis).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1879. **Debœuf**, pharmacien, 29, rue Heurteloup, à Tours (Indre-et-Loire).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, Columbia College, à New-York (États-Unis).
1894. **Delaunay** (Raphaël), pharmacien à Montargis (Loiret).
1893. **Delecœuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1895. **Demôlon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1[re] classe, à Bayonne (Pyrénées-Orientales).
1889. **Denigès** (D[r]), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux, 58, cité du Cirque, Bordeaux (Gironde).
1893. **Depares** (Manuel-Orgellès), chimiste, Calle de Valencia, 305, pral 2[e], à Barcelone (Espagne).
1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1890. **Deroide** (Eugène), professeur à la Faculté de médecine de Lyon.
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 22, boulevard du Nord, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Deschamps**, pharmacien de 1[re] classe, professeur à l'École de médecine de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1892. **Dillon** (Emile), 14, rue de Metz, à Pont-à-Mousson (Meurthe-et-Moselle).
1886. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Donard**, 11, rue Édouard-Detaille, Paris.
1860. **Dony**, 327, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Dorange**, chimiste de la Société des Savonneries Serpette, à Nantes (Loire-Inférieure).
1882. **Doremus** (D[r] Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1889. **Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1883. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, aufois Bayer et C[ie], à Elberfeld (Allemagne).
1881. **Duvillier** (E.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1886. **Effront** (D[r] Jean), 8, avenue de la Hulpe, à Boisfort-lez-Bruxelles (Belgique).
1886. **Egrax** (Pierre), chimiste, à l'usine à gaz d'Aix-les-Bains (Savoie).
1891. **Essner** (Jules), directeur de l'usine de produits chimiques, à la Trinité-de-Reville (Eure).
1895. **Favrel**, licencié ès-sciences physiques, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux (Gironde).

Date de l'admission.

1889. **Ferée** (Jules), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences (Institut chimique), 76, rue Charles VII, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1884. **Ferreira da Silva** (A.-J.), professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).

1884. **Ferreira dos Santos**, professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio de Janeiro (Brésil).

1882. **Fevre** (Albert), chimiste, 125, avenue de Saint-Germain, à Puteaux (Seine).

1884. **Figuier** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).

1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, Georgenstrasse, 35 (Berlin). (Allemagne).

1891. **Flavitzky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).

1889. **Fleurent** (E.), préparateur au Conservatoire national des Arts et Métiers, 14, rue Milton, Paris.

1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).

1893. **Fournier**, professeur au lycée de Poitiers (Vienne).

1872. **Franchimont** (Dr A.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).

1894. **Franck** (Léon), chimiste à Esch-sur-l'Alzette (Grand Duché de Luxembourg).

1883. **Gall** (Henri), directeur de l'usine des produits chimiques, à Villers, par Hermes (Oise).

1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône.

1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1887. **Genvresse**, 7, rue Gambetta, à Besançon (Doubs).

1887. **Gigodot**, et **Laprévôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).

1895. **Gillet** (Camille), docteur ès-sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).

1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).

1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).

1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).

1875. **Gladiysz**, directeur des usines de Mante, Lagré et Cie, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).

1874. **Glaizot**, à Aber Wrac'h (Finistère).

1892. **Goussé**, pharmacien, à Saint-Malo (Ille-et-Vilaine).

1895. **Goelzer**, préparateur au Lycée Buffon, à Paris.

1895. **Gordon** (Dr Antonio de), professeur de physiologie à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).

1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).

1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).

1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis)

Date de l'admission.

1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brixton Londres (Angleterre).
1882. **Grolous** (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).
1895. **Guérin** (Réné), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Amérique centrale).
1886. **Guesso**, 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).
1883. **Guichard** (P.), chimiste, 34, avenue Jacqueminot, à Meudon (Seine-et-Oise).
1894. **Guisselin** (A.), au 30e régiment d'artillerie, 11e batterie, à Orléans (Loiret).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1883. **Guntz**, 15, rue de Metz, Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
1868. **Haeffely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
1888. **Hausser**, 4, avenue de Paris, à Villeneuve-Saint-Georges (Seine-et-Oise).
1884. **Held** (A.), professeur à l'École supérieur de pharmacie, 36 *bis*, rue Grandville, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1895. **Hermann de Pury** (baron), chimiste à la fabrique d'engrais chimiques de MM. Schlœsing et frères, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1894. **Héroult**, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
1888. **Hilt** (Jean), maison Hilt et Cie, à Mâcon (Saône-et-Loire).
1886. **Hugounenq** (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
1894. **Imbert**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Istrati**, 11, Calera Dorobantilor, à Bucarest (Roumanie).
1885. **Jacquemin** (George), chimiste, 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Jaubert** (Dr Georges), Instituto chimico, Via Panisperna, 89, à Rome (Italie).
1873. **Jeanmaire** (P.), chimiste, chez MM. Kœchlin frères, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
1892. **Johnson** (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 466, à la Havane (Cuba).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1891. **Juillard**, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
1888. **Kahlbaum** (Dr G.), professeur à l'Université de Bâle, 6, Steinvarstadt (Suisse).
1877. **Kienlen**, directeur de la Société française de l'alumine pure, à Gardanne (Bouches-du-Rhône).
1887. **Klobb**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1866. **Kœchlin** (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).

Date de l'admission.

1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1894. **Kowalski** (Joseph de), professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).
1890. **Labesse**, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
1895. **Labry de Bruyn** (Dr C.-A.), 2, Parkstr 151, à Amsterdam (Hollande).
1888. **Lachaud** (Marcel), 2, rue des Carrières, à Charenton (Seine).
1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 43, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).
1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1894. **Lamy** licencié ès-sciences, pharmacien de 1re classe, à l'hôpital maritime de Brest (Finistère).
1884. **Lavieville**, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Lebrasseur**, sous-directeur de l'Usine Kuhlmann, à Loos (Nord).
1895. **Ledent** (Marcel), docteur ès-sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
1889. **Leleu** (Henri), chimiste en chef des douanes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Lengfeld** (M.-Félix), University of Chicago, à Chicago (Etats-Unis).
1893. **Lenoble** (E.), 28 *bis* rue Négrier, à Lille (Nord).
1882. **Lepercq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1889. **Leriche**, sous-directeur des Usines Kuhlmann, à La Madeleine-lès-Lille (Nord).
1890. **Le Royer** (Alexandre), Dr ès sciences, 2, rue Contamines, Genève (Suisse).
1881. **Leser** (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Charkoff (Russie).
1890. **Linebarger** (C.-E.), 4707 Evans av. Chicago (Illinois), États-Unis.
1883. **Louguinine**, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. **Louise**, professeur à la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1884. **Loviton**, chimiste en chef au Laboratoire des Douanes à Çette (Hérault).
1885. **Malbos** (Aimé), à Bessèges (Gard).

Date de l'admission.

1888. **Malbot**, chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).

1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (États-Unis).

1890. **Mansion** (A.), directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).

1878. **Margottet**, recteur de l'Académie, à Chambéry (Savoie).

1891. **Marie**, agrégé à la Faculté de médecine de Toulouse (Haute-Garonne).

1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et Cie, usine de Varangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).

1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).

1886 **Martinon**, 152, cours Lafayette, à Lyon (Rhône).

1889 **Masset**, pharmacien de 1re classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).

1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).

1892. **Masson** (Arthur), 35, faubourg Saint-Georges, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, à Puteaux (Seine).

1891. **Matignon**, agrégé des sciences physiques, docteur ès sciences, 89, rue Barthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).

1891. **Meyerhoffer** (Dr W.), Schwarzspanierstrasse, 20, à Vienne (Autriche).

Michaud, 89, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).

1892. **Michel** (Edmond), 63, rue de la Commanderie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Joinville, 33, rue du Moutet, à Nancy.

1888. **Minguin**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).

1888. **Moitessier** (Dr J.), professeur agrégé à la faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).

1888. **Monavon**, 6, quai Claude-Bernard, à Lyon (Rhône).

1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.

1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Cartier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).

1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).

1888. **Motte**, chimiste, à la Maison Mouchel, à Boisthorel, par Aube (Orne).

1892. **Motten** (Jean), préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).

1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).

1885. **Mourgues**, professeur de chimie biologique à l'Université du Chili, Casilla, 97, à Santiago (Chili).

1895. **Muurling** (F.), S. W. Zoutman Straat 1, à La Haye (Hollande).

Date de l'admission.

1890. **Mouy**, pharmacien de 1[re] classe, à Senlis (Oise).
1887. **Müller**, docteur ès sciences, professeur à l'École des sciences, à Alger (Algérie).
1889. **Müller**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Naudin**, 119, rue de Paris, Les Lilas (Seine).
1893. **Nicasio Silverio**, professeur à l'Université de la Havane (Cuba).
1873. **Nilson** (Dr L.-F.), professeur, à Albano, Stockholm (Suède).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 15, rue Turner à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
1887. **Palmer** (F.-Chalpley.), Box, 19, Chester Penn (États-Unis).
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1892. **Paul**, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
1892. **Paunesco**, 41, rue Printemps, Cracova (Roumanie).
1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
1893. **Perrier** (E.), au laboratoire de la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gelhard, Monnet et Carlier à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1863. **Pesier**, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
1887. **Petit** (P.), professeur à la Faculté des sciences, 21, rue Baron-Louis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1894. **Petri**, administrateur des mines de Bonawiller (Basse-Alsace).
1891. **Philippe** (H.), pharmacien, 82, avenue de Saxe, Lyon (Rhône).
1890. **Pictet** (Amé), 2, Terrasse Saint-Victor, à Genève (Suisse).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
1889. **Pilon** frères et **Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
1892. **Pivot**, pharmacien à la Tour du Pin (Isère).
Plimpton (R.-T.), 23, Landowne Road, S. W. London (Angleterre).
1879. **Pomey**, 70, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1894. **Pompeu do Amaral** (Abelardo), 15, boulevard du Pont-d'Avre, à Genève (Suisse).
1891. **Potylitzine**, professeur à l'Université de Varsovie (Pologne).
1892. **Prevost**, pharmacien à Gaillon (Eure).
1886. **Quantin**, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
1886. **Raoult**, membre correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1892. **Raspiller** (Maurice), 4, rue de Bon-Secours, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Raulin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, professeur à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1889. **Rey Pailhade** (de), 38, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).

Date de l'admission.

1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
1883. **Ricciardi** (Leonardo), professeur de chimie et directeur de l'Institut royal technique, à Girgente (Sicile).
1878. **Richard** (J.-Auguste), Directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1892. **Richard** (Camille), préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Eugène-Ferry, à Nancy.
1892. **Riché**, à Lisores par Lyons-la-Forêt (Eure).
1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille.
1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint Pierre, à Lyon (Rhône).
1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 239, rue Lafayette, à Paris (Seine).
1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).
1893. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n° 335, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
1894. **Romburgh** (van), directeur du Laboratoire de chimie de l'État, à Fji-Ken-Meuh, près Buitenzong (Ile de Java).
1865. **Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et Oise).
1894. **Rossel**, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
1889. **Rouyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1889. **Rubbers** (Auguste), 14, rue Agha-Haman, à Constantinople (Turquie).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1860. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Schœn**, chimiste, 40, rue de l'Arsenal, à Mulhouse.
1880. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondevie, Toulouse (Haute-Garonne).
1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
1892. **Seyewetz**, chef de Travaux de chimie à la Faculté des Sciences, Lyon (Rhône).
1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1re classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1894. **Simon** (Victor), élève à l'Institut chimique, 13, rue de Rigny, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1863. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).
1891. **Sisley** (Paul), chimiste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 56, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1re classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).

Date de l'admission.

1883. **Spring** (Walthère), 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).

1893. **Stokes** (Henri-N.), professeur à l'Université à Chicago (Ill.) (États-Unis).

1887. **Storck** (Fritz), directeur de la fabrique d'impression de Smickow, à Prague (Bohême).

1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).

1891. **Taffe** (Henri), chimiste de l'octroi, à Nice (Alpes-Maritimes).

1876. **Theye**, ingénieur, Santissima Trinidad San Marcos (île de Cuba).

1881. **Tiemann** (Dr Ferd.), professeur à l'Université, Bendlerstrasse, 18, Berlin W. (Allemagne).

1886. **Thibaut** (Dr), chef des travaux chimiques de la Faculté, Lille (Nord).

1891. **Timofejew** (Dr Wladimir), professeur à l'Université de Kharkow (Russie).

1892. **Tite** (Georges), Ware Herts (Angleterre).

1868. **Tollens** (Bernh.), professeur a l'Université de Gœttingen (Allemagne).

1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).

1890. **Tredez**, pharmacien à Saint-Omer (Pas-de-Calais).

1894. **Vaillant** (Victor), 20, rue Berthollet, Paris.

1895. **Vandevelde** (A.), assistant à l'Université, 9, rue du Vieux-Marché-au-Bétail, à Gand (Belgique).

1892. **Varenne**, 58, rue de Paris, à Pantin (Seine).

1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien à Fécamp (Seine-Inférieure).

1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1890. **Vèzes** (Maurice), maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).

1887. **Viard** (Georges), examinateur d'admission, à l'École militaire de Saint-Cyr, 70, boulevard du Montparnasse, Paris.

1874. **Vignon** (Léo), maître de conférences à la Faculté des sciences, sous-directeur de l'École de chimie industrielle, 5, place Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).

1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).

1890. **Villon**, ingénieur chimiste, 97, rue de La Guillotière, Lyon (Rhône).

1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).

1893. **Wahl** (André), 100, rue Charles III, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
Wassermann (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.

1893. **Wehrung** (Paul), à Argenteuil (Seine-et-Oise).

1895. **Wenceslau da Silva** (A.), au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).

1894. **Weinberg**, Ingénieur-chimiste de la Cie des forges et acieries de Donetz, à Droujkowka, gouvernement d'Ékaterinoslaff (Russie).

1894. **Welt** (Mlle Ida), 39, route de Fontainebleau, à Gentilly (Seine).

1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsk (Sibérie).

1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).

Date de l'admission.

1892. **Westermann** (Adolphe), chimiste à l'usine métallurgique de Moscou, Ragojskaia Sastava, Moscou, Russie.

1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).

1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).

1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 20th Street, à New-York (États-Unis).

1883. **Zaboudski** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).

1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).

1884. **Zarifopol**, licencié ès-sciences, à Roman (Roumanie).

1895. **Zorn**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).

MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance au secrétaire général des changements survenus dans les adresses.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 112.3.95.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

(Reconnue établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864.)

RAPPORT

SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER

POUR L'EXERCICE 1894,

Par une commission composée de :

MM. A. BÉHAL, A. CARNOT, A. HERRAN, A. LE BEL et A. PETIT

MESSIEURS,

Nous vous présentons, dans la forme habituelle, le résumé de la situation financière de la Société chimique, d'après les documents qui nous ont été fournis par notre Trésorier :

Recettes en 1894.

		fr. c.
Excédent de recettes de l'exercice 1893		1 332 95
Cotisations perçues en 1894		16 852 12
Souscriptions perpétuelles		1 990 »
Versements de la Chambre syndicale des Produits chimiques (cotisation des membres de la section industrielle)	3 040 »	3 280 »
Cotisation individuelle	80 »	
Don de M. Herran pour les tirages à part		500 »
Intérêts des obligations de chemins de fer		5 097 60
Arrérages des rentes sur l'État		1 696 75
A reporter		30 749 42



NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

ÉDOUARD ALEXANDRE RIGOUT

PAR

M. Ph. de CLERMONT

La Société chimique a été douloureusement frappée, il y a quelques mois, par la perte d'un de ses membres les plus anciens, un des plus actifs et des plus dévoués. Les lecteurs de cette notice trouveront un des plus beaux exemples à suivre dans la vie de ce savant modeste qui, durant trois quarts de siècle, s'est consacré tout entier à la science, à des œuvres de charité et au bien public.

Rigout a été enlevé à l'affection des siens et à celle de ses amis par une courte et cruelle maladie. C'était une de ces natures d'élite qui, toujours sur la brèche, travaillent sans relâche. L'excès de sa modestie et sa réelle distinction lui avaient fait fuir le bruit et l'avaient conduit à rechercher sa seule satisfaction dans la conscience du devoir accompli. Il n'avait qu'un but, se rendre utile aux autres et il a toujours mis ce principe en pratique avec une persévérance constante. Sa vie n'a été que travail et labeur et il aurait pu choisir pour devise : *Semper laboremus.*

Édouard-Alexandre Rigout, fils de Simon-Louis-Alexandre Rigout et de Marie-Geneviève Olin, est né le 5 février 1819 à La Chapelle-Saint-Denis (Seine). Son père, à l'époque de son mariage en 1814, était adjudant au 4e régiment d'infanterie légère se signala dans plusieurs circonstances par sa bravoure excep nelle. A force de persévérance et d'activité il avait acquis un

Jetons distribués en 1894	809
Jetons en caisse au 31 décembre 1893	106
TOTAL	915

Titres possédés au 31 décembre 1894.

354 obligations du chemin de fer de Lyon,
80 — — d'Orléans,
139 — — de l'Est,

Donnant un revenu annuel de	8 251 20
Rentes sur l'État	1 680 »
TOTAL	9 931 20

Ce qui frappe de prime abord c'est le déficit de 8 290 fr. 20 sur le budget total; cependant il faut observer qu'il est dû à l'achèvement de la table décennale : 3 036 fr. 65 à M. Schneider et 5 987 fr. 05 de frais d'impression, c'est une dépense essentiellement extraordinaire. On ne peut en dire autant des autres dépenses; or, on voit figurer aux recettes 1 332 fr. 95 pour l'excédent de 1893 et 1 990 francs de souscriptions perpétuelles, cette somme de 3 000 francs environ a été absorbée par les dépenses courantes et constitue un déficit du budget ordinaire qu'il importe de signaler.

Dans les 78 feuilles supplémentaires publiées en 1894 rentrent encore des extraits en retard pour un chiffre difficile à évaluer; ces retards n'existent plus actuellement, ce résultat important doit être maintenu à tout prix et le conseil aura à se préoccuper des moyens de réaliser l'équilibre par des économies d'un autre ordre.

Le Rapporteur,

A. LE BEL.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 150.7.95.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

ÉDOUARD ALEXANDRE RIGOUT

PAR

M. Ph. de CLERMONT

La Société chimique a été douloureusement frappée, il y a quelques mois, par la perte d'un de ses membres les plus anciens, un des plus actifs et des plus dévoués. Les lecteurs de cette notice trouveront un des plus beaux exemples à suivre dans la vie de ce savant modeste qui, durant trois quarts de siècle, s'est consacré tout entier à la science, à des œuvres de charité et au bien public.

Rigout a été enlevé à l'affection des siens et à celle de ses amis par une courte et cruelle maladie. C'était une de ces natures d'élite qui, toujours sur la brèche, travaillent sans relâche. L'excès de sa modestie et sa réelle distinction lui avaient fait fuir le bruit et l'avaient conduit à rechercher sa seule satisfaction dans la conscience du devoir accompli. Il n'avait qu'un but, se rendre utile aux autres et il a toujours mis ce principe en pratique avec une persévérance constante. Sa vie n'a été que travail et labeur et il aurait pu choisir pour devise : *Semper laboremus.*

Edouard-Alexandre Rigout, fils de Simon-Louis-Alexandre Rigout et de Marie-Geneviève Olin, est né le 5 février 1819 à La Chapelle-Saint-Denis (Seine). Son père, à l'époque de son mariage en 1814, était adjudant au 4ᵉ régiment d'infanterie légère. Il se signala dans plusieurs circonstances par sa bravoure exceptionnelle. A force de persévérance et d'activité il avait acquis une cer-

taine fortune qui lui permit d'élever honorablement deux fils et trois filles. Il est mort en 1850 dans la commune de Neuilly où il s'était établi.

Alexandre Rigout, notre regretté collègue, avait été dès la plus tendre jeunesse un travailleur infatigable. Au 1er avril 1827, à l'âge de huit ans il entra comme interne à Sainte-Barbe. En sortant de Sainte-Barbe, il entra au lycée Louis-le-Grand où son goût pour les études littéraires lui valut des succès appréciables. Il fut même plusieurs fois envoyé au concours général. De Louis-le-Grand, il passa au lycée Charlemagne et y continua ses études du 1er octobre 1837 au 1er avril 1839. Il s'était préparé à l'examen d'entrée de l'Ecole polytechnique, mais atteint d'une pleurésie au moment de prendre part aux épreuves, il ne put se présenter au concours.

Depuis lors, il se consacra tout entier à l'étude des sciences et obtint successivement les diplômes de bachelier ès lettres, de bachelier ès sciences physiques et de bachelier ès sciences mathématiques.

En 1848, il débuta dans l'enseignement au lycée Louis-le-Grand en qualité de professeur adjoint du cours de chimie de Masson [illegible] de celui de physique de Jamin.

Quand survint la révolution de février 1848, bientôt sui[illegible] journées de juin, Rigout, ne voulant pas rester dans l'i[illegible] s'engagea comme artilleur dans la garde nationale sous [illegible] de Guinard. Durant ces journées de douloureuse mé[illegible] énergiquement son devoir et mérita les éloges de s[illegible] pour son courage et son sang-froid. Sa taille élevé[illegible] de sa tenue lui avaient fait donner le surnom de *b*[illegible]

A cette époque il continuait de professer à Lo[illegible] bientôt il quitta le lycée pour devenir chef d[illegible] première année à l'Ecole centrale sous la dire[illegible] Enfin le 1er février 1851, il entra à l'Ecol[illegible] de préparateur de chimie organique [illegible] il conserva cette position jusq[illegible] cette période de sa carr[illegible] timité des maître[illegible] Deville, Orfila [illegible] bienfaisant[illegible] véritable[illegible]

En 1853, ses nombreuses occupations ne lui permettant pas de continuer ses fonctions à l'Ecole centrale, il se consacra exclusivement aux travaux de l'Ecole de médecine.

Giessen, Heidelberg et Strasbourg, qu'illustrait à cette époque toute une pléïade de savants de premier ordre, lui inspirèrent le désir d'aller en personne entendre la parole et suivre les enseignements de ces maîtres éminents. Il y fit un premier voyage en 1855 et y retourna l'année suivante.

Il fut ensuite un des experts nommés par le jury de l'exposition de 1855, pour les travaux de la Xe classe.

Cette même année, il étudia avec Louis Orfila l'action du phosphore rouge sur l'économie animale et élucida la question de l'empoisonnement par le phosphore. Ce travail d'un réel intérêt fut présenté à l'Académie des sciences et eut l'honneur d'être imprimé dans les comptes-rendus des séances de ce corps savant.

Rigout avait toujours eu du goût pour les études médicales; mais son père, craignant pour lui les dangers de la contagion, l'en avait constamment détourné. Attiré quand même vers ce genre de travaux, il se fit inscrire à la Faculté de médecine en 1843, tout en continuant ses travaux de chimie et le 30 août 1865 il obtint le diplôme de docteur. Ses notes d'examen furent excellentes et sa thèse qui a pour objet la *recherche microchimique des principes immédiats de l'économie animale* obtint une médaille d'argent.

Plus il avait acquis de connaissances nouvelles plus il semblait vouloir en acquérir encore. Au lieu de se borner à la chimie et à la médecine il voulut étudier également la pharmacie et après avoir pris ses inscriptions à l'école de la rue de l'Arbalète, il fit son stage réglementaire de trois ans.

On voit quel travailleur était ce chercheur infatigable. Non content de se consacrer à ces études laborieuses et constantes, il trouvait encore le moyen de se répandre au dehors. Il obtint des interrogations à l'institution Sainte-Barbe et du 9 octobre 1876 jusqu'en décembre 1888, il occupa la chaire de chimie dans le même établissement.

En juillet 1860, il entra à l'Ecole des mines au bureau d'essai, puis il fut nommé préparateur de chimie au laboratoire d'Edouard Rivot et fut enfin promu au grade de chef de ce même laboratoire le 1er août 1863. Chargé du cours de chimie pour l'Ecole prépara-

toire en remplacement des professeurs, il fit le cours de 1866 à 1867, puis un cours de chimie générale de 1871 à 1872, un autre cours de 1876 à 1877 et en 1882 il remplaça M. Le Châtelier. Il était en même temps chargé des examens de fin d'année.

Rigout, malgré ses occupations multiples qui semblaient devoir absorber tous ses instants, trouvait encore le temps de suivre les cours de la Sorbonne, du Collège de France, de la Faculté de médecine et peu de temps avant sa mort, on pouvait encore le rencontrer dans les amphithéâtres où il suivait avec intérêt les leçons des professeurs les plus distingués de l'Université.

Esprit libéral et très indépendant, il était en même temps d'une honnêteté parfaite et ce qui est plus rare d'une modestie exagérée. Il était humain et généreux, faisant le bien en toute occasion et se cachant le plus souvent pour le faire. Il lui semblait que les éloges qu'il se serait attirés auraient diminué la valeur de son action et il craignait de blesser la susceptibilité de ceux auxquels il venait en aide en laissant donner de la publicité à ses bienfaits. Il a enrichi de précieux volumes plusieurs de nos bibliothèques sans vouloir que l'on sût d'où venaient ces libéralités. Sa porte s'ouvrait toujours aux malheureux auxquels il ne refusait ni ses conseils, ni son argent. Il aimait la jeunesse studieuse mais n'avait ni pédantisme, ni contrainte, ni sévère allure et l'entrain et la bonne humeur régnaient toujours dans sa société.

En 1870 comme en 1848, il crut devoir quitter ses travaux pour prendre part à la lutte engagée. Ardent patriote, il partagea les angoisses de tous les bons Français et quand Paris fut assiégé il servit comme aide-major à la 2e compagnie du 85e bataillon de la garde nationale. Là, durant le terrible hiver de l'année néfaste, il passa bien des nuits glaciales au plateau de Châtillon. On le trouva toujours durant ces tristes journées prêt à soigner ceux qui souffraient et à remonter le moral de ceux dont le courage et l'énergie semblaient défaillir.

En 1871, durant la Commune, il resta seul à l'Ecole des mines et parvint à préserver la maison dont il s'était fait le gardien contre l'envahissement et la destruction. Et quand un des chefs du mouvement se présenta devant lui le revolver au poing en lui disant : « Nous venons occuper l'Ecole », il trouva le moyen de l'arrêter et de modérer son ardeur.

Peu de temps après lorsque la poudrière de la rue Auguste-Comte fit explosion, il faillit être victime de la catastrophe. Rigout, descendant le perron pour se rendre à la grille d'entrée, sentit une violente commotion; il lui sembla, comme il le dit lui-même, que son cerveau dansait dans sa tête qu'il tenait à deux mains et il fut projeté contre le mur de côté. A ce même moment on vint le chercher d'une maison du boulevard Saint-Michel pour le prier de panser une jeune fille grièvement blessée. N'écoutant que son devoir et son dévouement, il ramassa son képi tombé sur les marches de l'escalier et courut au secours de la malheureuse enfant.

Les adhérents de la Commune voulurent l'arrêter, mais il trouva le moyen de se tirer d'affaire sain et sauf. Les bâtiments de l'École des mines avaient été sérieusement menacés, car on y avait établi un dépôt considérable de matières inflammables et dangereuses telles que du sulfure de phosphore, du soufre, du phosphore et même de l'acide prussique.

Les temps d'agitation passés, Rigout reprit ses travaux de laboratoire. Enfin le 1er avril 1892, il fut admis à la retraite après trente-deux ans de service.

Il avait tenu à encourager bon nombre de sociétés scientifiques en se faisant recevoir dans leur sein comme membre perpétuel. Les sociétés d'enseignement et les bibliothèques populaires reçurent de lui de précieux encouragements et souvent des ressources utiles. Il accepta même plusieurs fois les fonctions de président de section pour les élections législatives et municipales de son arrondissement. En un mot toujours et partout il cherchait le moyen de se rendre utile et de payer de sa personne toutes les fois qu'il s'agissait de bien public et de progrès social.

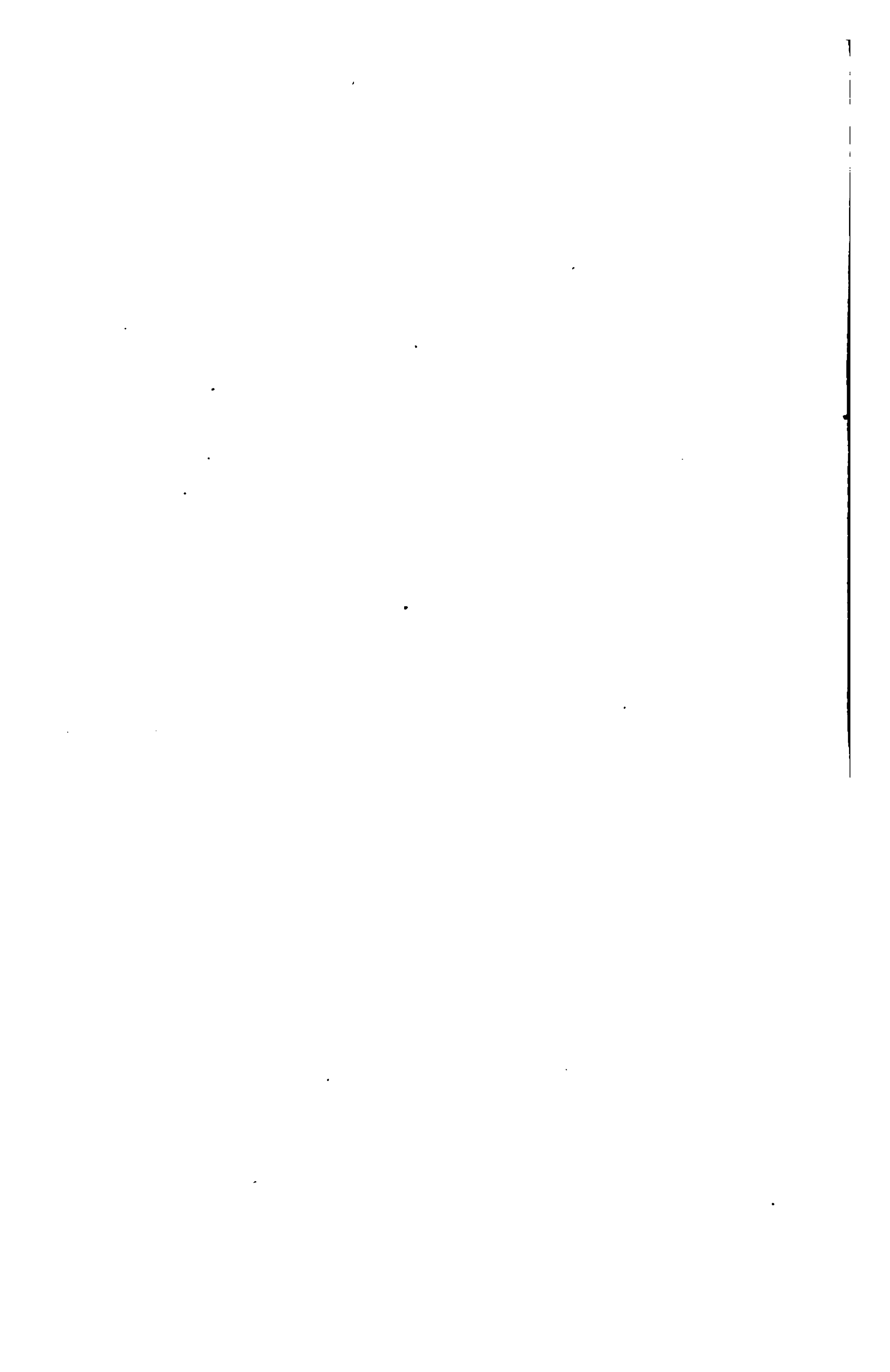
Une fois à la retraite et se voyant libre de disposer de son temps il consacra ses loisirs à la lecture, se mit à suivre les cours publics et se tint au courant des nouveautés scientifiques et littéraires. Sa robuste constitution finit cependant par s'altérer et il fut atteint d'une congestion cérébrale et d'hémiplégie. Pendant seize mois il se soutint physiquement sans que son moral fût affecté par les souffrances qu'il endurait. En juillet 1894, il partit même pour rejoindre sa sœur dans l'Orléanais mais une dernière et douloureuse maladie terrassa notre ami et le 20 août il succomba à l'âge de soixante-quinze ans.

Par une modestie touchante et une abnégation bien rare, dans son testament, par lequel plusieurs sociétés savantes ont été généreusement traitées, notamment la nôtre, il a inscrit une clause aux termes de laquelle les legs qu'il instituait devaient porter le nom d'Edouard Rivot, considérant comme un dépôt sacré la somme que Félix Rivot, le frère de son ancien maître, lui avait laissée par testament et il ajoutait qu'il estimait n'avoir fait que son devoir en soignant avec dévouement son excellent maître et ami Edouard Rivot.

En acceptant d'être le tuteur de la fille d'un de ses amis, Constant Dufeux, Rigout montra durant vingt-deux ans tout ce qu'il y avait de trésors de dévouement et de sentiments délicats dans son caractère. Il trouva du reste dans l'accomplissement de la tâche qu'il avait acceptée une récompense bien méritée en se créant de la sorte un intérieur heureux et calme, embelli par les nobles qualités de celle qu'il avait promis à son père mourant de protéger et qui devint en quelque sorte sa fille adoptive.

La vie de Rigout peut servir d'exemple à bien des chimistes et plus d'un d'entr'eux pourrait, comme lui, contribuer à l'avancement de la science que nous aimons, en disposant en faveur de notre société du superflu que la fortune lui a départi.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 92.4.93.



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU MERCREDI 5 DÉCEMBRE 1894.

Présidence de M. ENGEL, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. BUGNIOT, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux, rue de la Ville-l'Evêque, 34, à Paris.

Est proposé pour être membre non résident :

M. GUEILLOT, pharmacien à Vouziers, présenté par MM. BÉHAL et CHOAY.

M. TRILLAT a déposé un pli cacheté à la date du 1er décembre 1894.

M. le Président annonce que le Conseil de la Société a accepté le legs de M. Rigout, qui comporte la nue propriété d'une somme annuelle de *1,200 francs* en rente 3 0/0 français.

M. LINDET entretient la Société des progrès récents de la sucrerie.

M. MAUMENÉ, conduit par ses études de près de trente ans à devoir ne pas attribuer une proportion dépassant les dix millièmes aux impuretés des sucres, a conclu ne pas avoir besoin d'une proportion plus grande de l'agent chimique nécessaire à la destruction de ces impuretés.

Il ajoute par degrés du permanganate de potassium (solution aqueuse de 15gr,8 = 1,000cc ou autre), et en quinze ou vingt minutes le sucre perd toute odeur ou toute saveur caractéristiques de l'origine (betterave, cannes, etc.). Le sucre est *pur*.

Le même agent produit aussi vite et aussi parfaitement l'épuration des alcools. Les vins même peuvent être améliorés par ce procédé ; leur *bouquet* devient pur.

Le permanganate laisse un peu de potasse dans les corps purifiés (sucres, alcools, vins, etc.). M. Maumené n'insiste pas sur les conséquences dont il parle dans son mémoire.

Ni la très petite quantité de potasse, ni celle de l'oxyde MnO^2, Mn^2O^3, etc., ne présentent le moindre danger. M. Maumené, fort de ses observations sur la présence du manganèse dans tous nos aliments et de son éviction complète avec les excréments (*Bull. Soc. chim.*, 1884), s'est soumis lui-même aux épreuves nécessaires. Il a bu plusieurs fois des eaux-de-vie, des vins, avec leur dépôt ; jusqu'ici sa santé ne paraît pas le moins du monde en danger.

Le permanganate peut être utilisé dans les eaux potables.

MM. Combes et A. Béhal font remarquer que le permanganate de potassium est depuis longtemps employé pour l'épuration des eaux, notamment en Angleterre et en Algérie.

M. Maumené rappelle que Schrotter, en 1859, a proposé le permanganate pour l'*analyse* des eaux, mais non pour leur *épuration*. Le service militaire en Algérie, le travail des compagnies anglaises ont-ils eu pour but ce second point essentiel ? M. Maumené laisse la décision à ses confrères.

La Société a reçu :

Deux notes de MM. Amé Pictet et H. Barbier, *sur la phénotripyridine et sur un nouveau mode de formation de l'α-phénylquinoléine ;*

Une note de MM. Seyewetz et Chicandard, *sur les réactions engendrées par la décomposition de l'hyposulfite de soude dans le fixage des images photographiques ;*

Une note de M. Ernest Schlumberger, *sur quelques composés aluminiques.*

Reçu pour la bibliothèque cinq volumes :

United states geological survey, publiée sous la direction de M. J.-W. Powell, 1890-1891 et 1891-1892 ;

Geology and irrigation ;

Proceedings of the american academy of arts and sciences de Boston;

La *Revue médico-pharmaceutique de Constantinople*;

Les *Actes de la Société scientifique du Chili*, t. III et IV.

Séance du 14 décembre 1894.

Présidence de M. Engel, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résident :

M. Gueillot, pharmacien de 1re classe, à Vouziers.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Joannis, chargé de cours à la Faculté des sciences, 11, rue Léopold-Robert, Paris, présenté par MM. C. Friedel et A. Combes.

M. Alfred Mallèvre, directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique, à Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, Paris, présenté par MM. Bertrand et Verneuil;

Sont proposés pour être membres non résidents :

MM. Demôlon, pharmacien de 1re classe à Bayonne, présenté par MM. Meslans et Moureu;

M. Camille Gillet, docteur ès sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique), présenté par MM. Friedel et Spring.

M. Ledent (Marcel), docteur ès sciences, préparateur à l'Université de Liège, présenté par MM. Friedel et Spring.

Le président demande si la Société est d'avis qu'il y ait séance le 28 décembre. La proposition, mise aux voix, est adoptée.

M. A. Combes s'est proposé d'apporter quelques arguments en faveur de la formule GlO pour la glucine, formule contestée récemment par M. Wyrouboff. Dans ce but il a appliqué la méthode qui lui a servi à confirmer la trivalence de l'aluminium, méthode qui consiste à préparer le sel de glucinium de l'acétylacétone $(C^5H^7O^2)^2Gl$. Ce sel se prépare aisément par l'action de l'acétylacétone sur une solution aqueuse d'acétate de glucine. Il est solide, fond à 108° et bout à 270°, très soluble dans l'alcool, il cristallise dans le système orthorhombique. La densité de vapeur, prise par la méthode de V. Meyer a donné, dans la vapeur de diphénylamine, et dans celle de mercure les nombres 7,26 et 7,12; la densité cor-

respondant à la formule $Gl(C^5H^7O^2)$ est 7,16 ; la formule $Gl(C^5H^7O^2)^3$ demanderait 10,75. M. A. Combes en conclut que le véritable poids atomique du glucinium est 9, la véritable formule de la glucine GlO ; et que le glucinium est bien réellement à sa place dans la classification de M. Mendeleeff.

M. Wyrouboff répond que la discussion qui s'élève ainsi vise plus haut qu'une différence de formule sur la glucine. Les faits qu'il a cités montrent avec la plus entière évidence que le silicotungstate de glucine possède toutes les propriétés *chimiques* des sesquioxydes avec lesquels il cristallise d'emblée en toute proportion, aucune des propriétés chimiques des protoxydes. Il y a donc lieu de voir ce qui, dans la détermination de la valence, doit passer au premier rang : les propriétés et les réactions chimiques ou les propriétés physiques dont la valeur ne dépend que de la valeur qu'on attribue à l'hypothèse d'Avogadro.

M. Thomas Mamert a identifié le dérivé aminé de l'éther acétylacétique avec l'aminoisocrotonate d'éthyle dérivé de l'acide β-chlorisocrotonique fondant à 59°. Il se base sur ce fait pour appuyer la formule de l'acide isocrotonique de M. Wislicenus et pour repousser celle de M. Fittig.

MM. Bertrand et Mallèvre communiquent les premiers résultats de leurs recherches sur la pectase et la fermentation pectique. Ils concluent :

1° Que la pectase seule ne peut coaguler la pectine ;

2° Qu'elle ne provoque cette transformation qu'en présence d'un sel soluble de calcium, de baryum ou de strontium. L'influence de la magnésie est douteuse ;

3° Que le coagulum gélatineux obtenu dans ces conditions n'est pas, comme on l'admettait jusqu'à présent, de l'acide pectique, mais un pectate alcalino-terreux.

M. Béhal présente un appareil de M. Berlemont. Il est destiné à empêcher le reflux du liquide pouvant se produire lorsque l'on fait le vide au moyen d'une trompe et que la pression de l'eau vient à diminuer. La partie principale des appareils qui s'opposent à ce reflux est généralement un tube de caoutchouc qui porte une fente qui, lors de la diminution de pression venant de la trompe, se referme et s'oppose ainsi à la rentrée de l'eau dans l'appareil où l'on fait le vide.

Malheureusement ce caoutchouc, excellent lorsque l'on n'opère que sur des liquides aqueux, s'altère rapidement si l'on distille des

liquides provenant de liqueurs éthérées, benzéniques ou sulfocarboniques. Le résidu retenant une certaine quantité de ces liquides, qui ne se dégagent que lorsqu'on chauffe la substance dans le vide. L'appareil porte une soupape en verre qui fonctionne automatiquement, empêche le reflux et est inaltérable.

M. René Drouin présente à la Société chimique des échantillons de *thymol-glucoside* et de *α-naphtol-glucoside*, dont il a réalisé la synthèse par la méthode de Michaël (réaction de l'acétochlorhydrose sur les dérivés sodés des phénols).

Le *thymol-glucoside* est un corps bien cristallisé en paillettes incolores douées d'un éclat nacré. Il fond à 100°. Il est sans odeur.

L'*α-naphtol-glucoside* se présente sous l'aspect de concrétions résultant du groupement d'aiguilles cristallines microscopiques. Il est sans éclat et légèrement jaunâtre. Il s'altère sous l'influence de la chaleur ; il se ramollit vers 90° et fond à 147°.

Ces deux composés sont bien solubles dans l'alcool froid et dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide. Cette solution n'agit pas sur la liqueur de Fehling à froid, même au bout de plusieurs jours, tandis que, traitée par l'acide chlorhydrique étendu, ou par l'émulsine, elle dégage une odeur très nette de thymol ou de naphtol, suivant le cas, et acquiert des propriétés fortement réductrices. Ces caractères, joints aux résultats de l'analyse élémentaire, assignent à ces deux corps les compositions suivantes :

Thymol-glucóside .... $C^{10}H^{13}\text{-}C^6H^{11}O^6 + H^2O$,
Naphtol-glucoside .... $C^{10}H^7\text{-}C^6H^{11}O^6 + H^2O$.

M. Friedel présente une note de M. Barthe *sur le dosage volumétrique du zinc*. La rose trémière vire au vert à l'oxyde de zinc, la phtaléine n'est pas touchée par ce réactif. On peut donc, dans une solution acide de zinc, déterminer par deux dosages alcalimétriques l'acide libre et celui combiné à l'oxyde de zinc. Cependant, lorsqu'on opère en solution sulfurique, il se forme un sous-sulfate de composition constante, qui ne s'oppose pas au dosage à condition de faire la correction nécessaire.

M. Friedel présente le livre de M. Hinrichs : *The true atomic weights of the chemical elements and the unity of matter.*

Il appelle l'attention de la Société sur le grand intérêt qu'il présente.

La Société a reçu :

Les *Actes scientifiques de la Société du Chili.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Sur le pouvoir rotatoire de quelques éthers de l'acide β-méthyladipique ; par M. P. FREUNDLER.

J'ai entrepris l'étude optique des éthers méthyladipiques, d'une part dans le but d'appliquer à cette série la formule simplifiée du produit d'asymétrie, et d'autre part pour comparer l'action des dissolvants organiques sur le pouvoir rotatoire de ces éthers à celle qu'exercent les mêmes dissolvants sur le pouvoir des éthers tartriques tétrasubstitués.

Je mentionnerai brièvement les premiers résultats que j'ai obtenus dans le cours de ces recherches, que je me réserve de continuer prochainement.

L'*acide β-méthyladipique* (*γ-pimélique*) *actif*

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle H}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H,$$

a été déjà préparé par divers auteurs : M. Arth (*Ann. Chim. Phys.*, t. **7**, p, **433**) et M. Mehrländer (*Inaug. Dissert. Breslau*, 1887) l'ont obtenu en oxydant le menthol par le permanganate ou par le mélange chromique et le permanganate de potasse. Plus récemment M. Semmler l'a isolé parmi les produits de l'oxydation de la pulégone (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 3515). Enfin, tout récemment, MM. Manasse et Rupe l'ont obtenu en traitant la menthone par le permanganate (*D. ch. G.*, t. **27**, p. 1818). La réaction est la suivante :

$$\underbrace{(CH^3)^2CH\text{-}C\{CO\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\}}_{\text{menthone}} + 10\,O = CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + 3CO^2 + 2{,}5H^2O$$

Ce dernier procédé permet de préparer l'acide méthyladipique

avec un rendement très satisfaisant. Mais la menthone pure n'est pas un produit courant. D'autre part, lorsqu'on traite le menthol directement par le permanganate, l'oxydation est très lente et l'on obtient peu d'acide méthyladipique.

Après quelques tâtonnements, je suis arrivé à un assez bon résultat en combinant les méthodes suivies par MM. Mehrländer, Manasse et Rupe.

On transforme d'abord partiellement le menthol en menthone en le chauffant par portions de 30 grammes à 130° au bain d'huile avec 10 grammes de bichromate de potasse pulvérisé et 12 grammes d'acide sulfurique à 60° B. L'opération dure trois à quatre heures. C'est à peu près le procédé indiqué par MM. Atkinson et Yoshida pour la préparation de la menthone (*Chem. Soc.*, t. **41**, p. 50).

Le produit de la réaction constitue une huile brune qu'on décante, qu'on lave à la soude et qu'on fractionne. La portion bouillant entre 190 et 220° (15 à 20 grammes) renferme principalement de la menthone (70-80 0/0) et un peu de menthol inaltéré (10-20 0/0.

Le mélange est oxydé tel quel, à froid, par une solution de permanganate à 4 0/0, comme l'indiquent MM. Manasse et Rupe. Lorsque toute odeur de menthe a disparu, on filtre le bioxyde précipité, on concentre fortement, on sature la liqueur de sulfate d'ammoniaque, on acidule et on extrait l'acide méthyladipique par l'éther.

L'acide brut ainsi obtenu se présente sous forme d'un sirop noirâtre sentant fortement l'acide formique ; on le purifie, soit en le transformant dans le sel ammoniacal qui cristallise bien, soit en le chauffant plusieurs fois au bain-marie avec de l'eau et en décolorant la solution au noir animal. On obtient alors l'acide sous forme d'une masse solide qu'on fait cristalliser dans un mélange de benzène et de ligroïne.

L'acide méthyladipique cristallise en paillettes blanches fusibles à 91-92° (et non à 89°,5, comme l'indiquent MM. Manasse et Rupe). Il distille sans altération à 211° sous 15 millimètres ; sous la pression normale, il se décompose partiellement en anhydride et en eau. Son pouvoir rotatoire spécifique en solution aqueuse à 2 0/0 est $(\alpha)_D = +8°,4$ (Manasse et Rupe).

Les éthers méthyladipiques se préparent facilement en saturant d'acide chlorhydrique sec une solution alcoolique de l'acide maintenue à l'ébullition. On précipite ensuite par l'eau. On extrait à l'éther ; la solution éthérée est lavée au bicarbonate de soude et à l'eau, séchée, évaporée, et le résidu est fractionné dans le vide.

L'*éther diméthylique* $CO^2CH^3.CH^2.\overset{H}{\underset{CH^3}{C}}.CH^2.CH^2.CO^2CH^3$ est un liquide incolore, mobile, doué d'une faible odeur de fruits. Il bout à 134-135° sous 40 millimètres. Sa densité à 18° est 1,008. Son pouvoir rotatoire est très faible. J'ai trouvé pour $(\alpha)_D + 0°,6$.

Combustion. — 0gr,2473 de substance ont donné :

	gr
CO^2	0,5217
H^2O	0,1971

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^9H^{16}O^4$.
C	57.53	57.45
H	8.85	8.51

L'*éther diéthylique* $C^{11}H^{20}O^4$ a déjà été préparé par M. Semmler. Il bout à 127° sous 10 millimètres et à 168-170° sous 50 millimètres. Sa densité est presque égale à celle de l'eau (0,998 à 18°). Le pouvoir rotatoire spécifique de l'éther liquide est $(\alpha)_D = -0°,9$. Une solution benzénique à 6 0/0 environ m'a fourni le chiffre $(\alpha)_D = -1°,0$.

En comparant les pouvoirs rotatoires de l'acide et de ces deux éthers, on peut déjà tirer quelques conclusions en ce qui concerne la vérification de la formule du produit d'asymétrie ; sans entrer dans la discussion détaillée que je publierai lorsque j'aurai complété la série, je ferai remarquer qu'il se présente un changement de signe non prévu par la théorie.

En effet, remarquons que dans l'acide

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}\overset{H}{\underset{CH^3}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

les deux groupes les plus lourds sont les deux chaînes latérales auxquelles sont rattachés les carboxyles. Il en est de même *à fortiori* lorsque je passe de l'acide aux éthers. Si donc on ne considère que la masse des groupements, le centre de gravité ne changera pas de côté par rapport à l'un quelconque des plans primitifs de symétrie du tétraèdre. Il ne devrait donc pas y avoir de changement de signe. Or, j'ai constaté que l'éther diéthylique est lévogyre, tandis que l'acide et l'éther diméthylique sont droits.

Il y a là une exception à la loi de Guye, au moins en apparence.

Je dis en apparence, car on remarquera que les chaînes substituées sont déjà très longues, et j'ai montré, à propos des éthers tartriques, qu'à partir d'une limite assez vite atteinte, on ne peut plus guère admettre la libre rotation des chaînes. Or, l'on sait que cette dernière hypothèse est à la base des calculs de la formule simplifiée du produit d'asymétrie.

Un second point sur lequel j'insisterai davantage, c'est l'action des dissolvants, du benzène en particulier, sur le pouvoir rotatoire des éthers méthyladipiques.

Lorsque je me suis occupé des éthers tartriques tétrasubstitués du type du *dicaproyltartrate de propyle*, par exemple,

$$\begin{array}{l} CO^2.C^3H^7 \\ | \\ H.C.OCOC^5H^{11} \\ | \\ H.C.OCOC^5H^{11} \\ | \\ CO^2.C^3H^7 \end{array}$$

j'ai signalé le fait curieux que les dissolvants halogénés (chloroforme, bromoforme), le benzène et le toluène, modifiaient le pouvoir rotatoire de ces éthers et l'abaissaient en valeur algébrique jusqu'à amener un changement de signe.

Ainsi, tandis que le dicaproyltartrate de propyle lui-même possède le pouvoir rotatoire spécifique $(\alpha)_D = +2°,2$, ses solutions benzéniques à 5-6 0/0 m'ont fourni le chiffre — 4°,3.

J'ai montré que dans ce cas, comme dans plusieurs autres, ces anomalies du pouvoir rotatoire en solution (dans le benzène, par exemple) coïncidaient avec des anomalies cryoscopiques présentées par les mêmes solutions. Au contraire, lorsque le poids moléculaire donné par la solution (dans le bromure d'éthylène, entre autres) est normal, le pouvoir rotatoire n'est pas sensiblement altéré par le dissolvant. C'est ce qu'on verra par les chiffres suivants, qui sont fournis par le *dicaproyltartrate de propyle :*

	ÉTHER LIQUIDE.	SOLUTION dans le bromure d'éthylène.	SOLUTION benzénique.
Pouvoir rotatoire spécifique ..	+2°,2	+2°,4	—4°,3
Poids moléculaire	(normal) 430	424	315

J'ai constaté qu'il en était de même dans le cas des éthers mé-

thyladipiques ; le benzène n'altère pas le pouvoir rotatoire et fournit pour le poids moléculaire un chiffre sensiblement normal :

Méthyladipate diéthylique.

Substance employée	2gr,0891
Poids du benzène	58,9
Point de fusion du benzène	4°81
Abaissement	0°85

D'où l'on déduit :

$$M = 49 \times \frac{100 \times 2,0891}{0,85 \times 58,9} = 204.$$

Poids moléculaire théorique 216

Pouvoir rotatoire.

Éther liquide	$(\alpha)_D = -0°9$
Solution benzénique à 6 0/0	$-1,0$

Voici donc une première vérification intéressante.

De plus, on remarquera que les éthers méthyladipiques diffèrent des éthers tartriques tétrasubstitués cités plus haut par l'absence de radicaux acides O.COR. Or, j'ai été amené, à propos de ces derniers éthers, à admettre que les anomalies présentées par leurs solutions étaient dues à une dissociation qui se passerait de la façon suivante :

$$\begin{array}{l} CO^2C^3H^7 \\ | \\ HC\!\!\diagdown \\ \;|\quad\rangle O \;\Big|\; O\langle \begin{array}{l} COC^5H^{11} \\ COC^5H^{11} \end{array} . \\ HC\!\!\diagup \\ | \\ CO^2C^3H^7 \end{array}$$

Je suis arrivé à cette conception du phénomène sans avoir de preuves *chimiques* bien positives ; aussi ne l'ai-je donnée que comme une explication possible.

Les résultats que j'ai obtenus avec l'éther méthyladipique semblent cependant confirmer cette manière de voir. En effet, le benzène n'altère ni son pouvoir ni sa molécule.

Il est évident tout au moins que dans le cas des éthers tartriques, l'action du dissolvant se porte sur les radicaux acides et non sur les radicaux alcooliques.

C'est à ce point de vue surtout que l'étude de la série méthyladipique m'a paru intéressante ; je me réserve, du reste, de vérifier ces premiers résultats sur les autres éthers propylique, benzylique, etc. de la même série.

N° 2. — Sur les réactions engendrées par la décomposition de l'hyposulfite de soude dans le fixage des images photographiques; par MM. SEYEWETZ et G. CHICANDARD.

On sait que l'hyposulfite de soude, qui est couramment employé pour le fixage des images photographiques aux sels d'argent, est un corps très instable, susceptible d'être décomposé sous l'influence de divers réactifs utilisés au cours des manipulations photographiques.

Cette facile décomposition de l'hyposulfite de soude, étant une des principales causes de l'altération que subissent à la longue les épreuves photographiques aux sels d'argent et aussi les solutions utilisées pour les virages-fixages combinés des papiers sensibles, il nous a paru intéressant d'essayer d'éclaircir la nature des réactions complexes qui interviennent dans ces décompositions et d'examiner dans quelles limites sont valables les moyens proposés jusqu'ici pour les éviter.

Dans ce travail, nous avons étudié l'action sur l'hyposulfite de soude des deux réactifs qui sont la source de toutes ces décompositions :

1° *Les acides;*

2° *L'alun;*

en nous plaçant dans les conditions de la pratique, c'est-à-dire à froid en présence d'un excès d'hyposulfite de soude, réactions peu étudiées jusqu'ici (1) et qui diffèrent totalement de celles plus connues qui se manifestent sans excès de fixateur et dont on n'a pas à se préoccuper dans les manipulations photographiques.

I. — *Action des acides sur l'hyposulfite de soude.*

Lorsqu'on fait réagir à froid un excès d'acide sur l'hyposulfite de soude, on décompose ce corps en acide sulfureux, soufre et eau d'après l'équation bien connue :

$$SO^2{<}^{SNa}_{ONa} + 2HM = 2MNa + \underbrace{SO^2 + H^2O + S}.$$

On peut supposer que dans une réaction transitoire, l'acide hyposulfureux est mis en liberté et se dédouble ensuite en acide sulfureux, eau et soufre :

$$SO^2{<}^{SH}_{OH} = SO^2 + H^2O + S.$$

(1) REEB, *Bulletin de la Société française de photographie*, année 1894.

Lorsqu'on opère en présence d'un excès d'hyposulfite de soude, on peut facilement déceler la présence de l'hydrogène sulfuré et constater la formation de l'acide sulfureux et d'un sulfate. Voici comment on peut expliquer la formation de ces deux corps :

L'acide hyposulfureux naissant en présence de l'excès d'hyposulfite de soude, donnera de l'hyposulfite acide de soude très instable, qui se décomposera ultérieurement en sulfate de soude, hydrogène sulfuré, acide sulfureux et soufre.

On peut représenter ces réactions par les deux équations suivantes :

$$(1)\qquad \underset{\text{Hyposulfite neutre de sodium.}}{2SO^2{<}^{SNa}_{ONa}} + 2HM = 2MNa + \underset{\text{Hyposulfite acide de sodium.}}{2SO^2{<}^{SNa}_{OH}},$$

$$(2)\qquad 2SO^2{<}^{SNa}_{OH} = SO^4Na^2 + H^2S + SO^2 + S.$$

L'équation ci-dessus résume donc la réaction principale que produit à froid un acide quelconque sur l'hyposulfite de soude. :

$$2SO^2{<}^{SNa}_{OH} + 2HM = 2MNa + SO^4Na^2 + H^2S + SO^2 + S.$$

Là ne se limite pas la décomposition de l'hyposulfite de soude. En effet, l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré sont tous deux susceptibles de décomposer l'hyposulfite et, en outre, de réagir l'un sur l'autre.

Nous allons examiner successivement ces diverses réactions secondaires.

A. *Action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de soude.* — L'action de l'acide sulfureux peut être considérée comme un cas particulier de la décomposition par les acides de l'hyposulfite de soude. La réaction est en tous points analogue à celle-ci, sauf que l'acide sulfureux, au lieu de se dégager, est absorbé par le sulfite de soude formé qui donne ainsi du bisulfite de soude.

Donc, quand on fait agir l'acide sulfureux en excès sur l'hyposulfite de soude, l'équation de la réaction est la suivante :

$$SO^2{<}^{ONa}_{SNa} + SO^3H^2 = 2SO^3NaH + S\ (1).$$

Si l'hyposulfite de soude est en excès, l'acide hyposulfureux

(1) Cette réaction n'est que transitoire de la formation de l'*acide trithionique* qui, on le sait, se forme à la longue par réaction du soufre sur le bisulfite de soude.

naissant, qui est déplacé par l'acide sulfureux, comme par tout autre acide, forme de l'hyposulfite acide de soude, qui se décompose ultérieurement en sulfate de soude, hydrogène sulfuré, acide sulfureux et soufre. On peut représenter ces deux réactions par les deux équations suivantes :

$$(3) \quad 2SO^2 <^{SNa}_{ONa} + SO^3H^2 = SO^3Na^2 + 2SO^2 <^{SNa}_{OH},$$

Hyposulfite acide de sodium.

$$(4) \quad 2SO^2 <^{SNa}_{OH} = SO^4Na^2 + H^2S + SO^2 + S.$$

L'équation ci-dessous résume donc la réaction que produit à froid l'acide sulfureux sur un excès d'hyposulfite de soude :

$$2SO^2 <^{ONa}_{SNa} + SO^3H^2 + H^2O = H^2S + SO^4Na^2 + 2SO^3HNa + S.$$

B. *Action de l'hydrogène sulfuré sur l'hyposulfite de soude.* — L'hydrogène sulfuré libéré par l'action d'un acide sur un excès d'hyposulfite de soude, réagit très lentement sur l'hyposulfite de soude et le décompose peu à peu en bisulfite de soude, sulfure acide de sodium et soufre, d'après l'équation :

$$SO^2 <^{SNa}_{ONa} + H^2S = SO^2 <^{ONa}_{OH} + NaHS + S.$$

C. *Action de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré.* — Enfin, une troisième réaction secondaire est celle de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré qui donne naissance à de l'acide pentathionique qui, à son tour, réagira sur l'hyposulfite de soude pour donner du pentathionate de soude et de l'acide hyposulfureux. Ce dernier forme, avec l'excès d'hyposulfite de soude, de l'hyposulfite acide de soude qui se dédouble comme nous l'avons vu plus haut.

On peut représenter la réaction par les équations suivantes :

$$(5) \quad 5H^2S + 5SO^2 = 4H^2O + S^5O^6H^2 + S^5,$$

$$(6) \quad 2SO^2 <^{SNa}_{ONa} + S^5O^6H^2 = S^5O^6Na^2 + 2SO^2 <^{SNa}_{OH},$$

Hyposulfite acide de sodium.

$$(7) \quad 2SO^2 <^{SNa}_{OH} = H^2S + SO^2 + SO^4Na^2 + S.$$

En résumé, quand on fait réagir à froid un acide quelconque sur un excès d'hyposulfite de soude, la réaction principale donne naissance aux corps suivants :

1° *Acide sulfureux ;*

2° *Hydrogène sulfuré;*
3° *Sel de sodium correspondant à l'acide employé;*
4° *Sulfate de soude;*
5° *Soufre.*

Les réactions secondaires donnent en outre naissance à de petites quantités des substances suivantes :

1° *Bisulfite de soude;*
2° *Pentathionate de soude;*
3° *Sulfure acide de sodium.*

Comme ces réactions secondaires ne mettent en présence que des affinités chimiques excessivement faibles, elles ne se produiront qu'à la longue, surtout celle de l'hydrogène sulfuré sur l'hyposulfite de soude, et il faudra plusieurs jours avant qu'on ait atteint la limite de la réaction et qu'il ne se dépose plus de soufre.

On peut facilement calculer la limite de cette réaction (1).

(1) Soit n molécules d'un acide bibasique réagissant sur $2n$ molécules d'hyposulfite de soude, ils donnent, d'après l'équation (1), citée plus haut, $2n$ molécules d'hyposulfite acide de soude qui se dédoublant produisent :

$$nNa^2SO^4 + nH^2S + nSO^2 + nS.$$

Des n molécules SO^2 produites, une partie nx attaque H^2S, le reste $n(1-x)$ réagit sur l'hyposulfite en excès. Nous aurons alors par l'action de $(nx)SO^2$ sur $(nx)H^2S$, une quantité $\left(n\frac{x}{5}\right)$ d'acide pentathionique [équation (6)] produit et cette quantité réagira sur un poids double d'hyposulfite de soude soit $\left(2n\frac{x}{5}\right)$ pour former un nouveau cycle de réactions qui se terminera par la formation d'une quantité $\left[n\left(\frac{x}{5}\right)^2\right]$ d'acide pentathionique susceptible de décomposer $\left[2n\left(\frac{x}{5}\right)^2\right]$ d'hyposulfite. Les quantités successives d'hyposulfite entrant en réaction forment donc une progression géométrique décroissante ayant pour premier terme $2n$ et pour raison $\frac{x}{5}$; cette série :

$$2n + 2n\left(\frac{x}{5}\right) + 2n\left(\frac{x}{5}\right)^2 + 2n\left(\frac{x}{5}\right)^3 \dots + 2n\left(\frac{x}{5}\right)^p$$

n'est pas indéfinie, elle est convergente et a pour limite la valeur

$$\frac{2n}{1-\frac{x}{5}} = 10n\left(\frac{1}{5-x}\right).$$

En effectuant le même calcul pour l'hyposulfite décomposé par SO^2 et par H^2S, ainsi que pour chacun des corps formés par les diverses réactions que nous avons signalées, il est possible d'établir l'équation totale, quelle que soit d'ailleurs la valeur du coefficient de partage x, coefficient variable avec les pro-

II. — *Action du sulfate d'alumine sur l'hyposulfite de soude.*

L'alun qui est employé au cours des manipulations photographiques, soit avant, soit après le fixage pour durcir la couche de gélatine des plaques ou des papiers sensibles et qui, en outre, se trouve associé à l'hyposulfite de soude dans les bains de virage fixage combiné est susceptible, grâce au sulfate d'alumine qui entre dans sa composition, de réagir sur l'hyposulfite de soude. Examinons les cas qui peuvent se présenter dans cette réaction qui offre quelque analogie avec la décomposition de l'hyposulfite de soude par les acides.

Action du sulfate d'alumine sur un excès d'hyposulfite de soude. — On sait qu'à l'ébullition, l'hyposulfite de soude précipite complètement l'alumine du sulfate d'alumine d'après l'équation (1) :

$$3Na^2S^2O^3 + Al^2(SO^4)^3 = Al^2O^3 + 3Na^2SO^4 + 3SO^2 + S^3.$$

A froid, la réaction est toute différente.

1° *Le sulfate d'alumine réagit d'abord sur l'hyposulfite de soude pour donner du sulfate de soude et de l'hyposulfite d'alumine;*

2° *L'hyposulfite d'alumine, corps très instable, est décomposé lentement au contact de l'eau en donnant du sulfate d'alumine et de l'hydrogène sulfuré;*

3° *Enfin, si cet hydrogène sulfuré se trouve en présence d'un excès d'hyposulfite de soude, il le décompose très lentement en*

portions relatives d'acide et d'hyposulfite de soude et surtout avec la température ambiante.

Voici cette équation :

$$\underset{\text{Bivalent.}}{n\,H^2R''} + 10n\left(\frac{3-2x}{5-x}\right)Na^2S^2O^3 + 10n\left(\frac{1-x}{5-x}\right)H^2O,$$

donnent rapidement :

$$n\,Na^2R'' + \underbrace{5n\left(\frac{2-x}{5-x}\right)Na^2SO^4}_{\text{Sulfate de soude.}} + \underbrace{n\left(\frac{x}{5-x}\right)Na^2S^5O^6}_{\text{Pentathionate de soude.}} + \underbrace{10n\left(\frac{1-x}{5-x}\right)NaHSO^3}_{\text{Bisulfite de soude.}} + \underbrace{4n\left(\frac{x}{5-x}\right)H^2O}_{\text{Eau.}} + \underbrace{10n\left(\frac{1}{5-x}\right)S}_{\text{Soufre.}}.$$

Ce deuxième membre de l'équation devient à la longue (au bout de plusieurs jours) par destruction de H^2S :

$$n\,Na^2R'' + 5n\left(\frac{2-x}{5-x}\right)Na^2SO^4 + n\left(\frac{x}{5-x}\right)Na^2S^5O^6 + 20n\left(\frac{1-x}{5-x}\right)NaHSO^3 + 10n\left(\frac{1-x}{5-x}\right)NaHS + 4n\left(\frac{x}{5-x}\right)H^2O + 10n\left(\frac{2-x}{5-x}\right)S.$$

La quantité de soufre précipité par 1gr,26 d'acide oxalique en présence d'un grand excès d'hyposulfite est comprise entre 0gr,80 et 1gr,28, valeurs limites correspondant la première à $x = 1$, la seconde à $x = 0$.

(1) CHANCEL.

donnant du bisulfite de sodium, du sulfure acide de sodium et du soufre.

On peut représenter ces réactions par les équations suivantes :

(1) $$3SO^2\begin{matrix}<SNa\\<ONa\end{matrix} + Al^2(SO^4)^3 = 3SO^4Na^2 + Al^2(S^2O^3)^3,$$

(2) $$Al^2(S^2O^3)^3 + 3H^2O = 3H^2S + Al^2(SO^4)^3.$$

(3) $$SO^2\begin{matrix}<SNa\\<ONa\end{matrix} + H^2S = SO\begin{matrix}<OH\\<ONa\end{matrix} + NaHS + S \text{ (1)}.$$

Réaction très lente.

Nota. — En pesant d'une part la quantité de soufre qui s'est déposée au bout d'un temps déterminé par la réaction d'un poids connu d'alun sur un excès d'hyposulfite; d'autre part, la quantité de soufre recueillie au bout du même temps par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hyposulfite de soude, nous avons constaté que les poids de soufre étaient à peu près identiques, ce qui indique que nous avons à faire à deux réactions du même ordre.

Les équations précédentes expliquent pourquoi, lorsqu'on ajoute du sulfate d'alumine ou de l'alun dans un excès d'hyposulfite de soude, on peut déceler la formation d'hydrogène sulfuré avant que la liqueur n'ait déposé de soufre, la réaction (3) ne se produisant que très lentement.

Dès qu'elle a commencé à se manifester, ce que l'on reconnaît au louche produit par le dépôt de soufre, le bisulfite de soude et le sulfure acide de sodium prennent naissance.

On voit donc, d'après l'équation (2), que le sulfate d'alumine est régénéré, il peut réagir à nouveau sur l'hyposulfite. Donc, théoriquement, une petite quantitité de sulfate d'alumine peut décomposer un poids indéfini d'hyposulfite (2). Mais en réalité, toutes ces réactions mettant en présence des affinités chimiques très faibles, ne se produiront que lentement. De plus, la petite quantité de bisulfite de soude formé (équation 3) a un effet retardataire considérable sur ces réactions, ainsi que nous le verrons plus loin. Enfin,

(1) L'expérience nous a montré que la réaction n'est pas totale et que la quantité de soufre déposé à 15° environ n'augmente sensiblement plus après cinq jours, et qu'elle correspond à peu près au cinquième de la quantité théorique. Il paraît donc s'établir un équilibre chimique, grâce à la présence du bisulfite de soude qui réagit sur le sulfate d'alumine et donne du bisulfite d'alumine, sans action sur l'hyposulfite de soude (voir plus loin).

(2) Le bisulfite de soude formé dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'alun décompose au fur et à mesure une quantité correspondante de sulfate d'alumine, et donne du bisulfite d'alumine et du sulfate de soude (voir plus loin).

à priori, on pourrait croire que si l'on fait réagir une petite quantité d'hyposulfite de soude sur une grande quantité d'alun, la réaction se limitera à la production d'hydrogène sulfuré (équation 2) sans dépôt de soufre.

Pourtant, comme cette deuxième réaction ne se produit que lentement, l'hydrogène sulfuré formé pourra se trouver en contact avec l'hyposulfite de soude non encore décomposé et donner la réaction (3).

Néanmoins, on remarque qu'une solution d'alun, traitée par une très petite quantité d'hyposulfite de soude, ne donne le précipité de soufre qu'à la longue et beaucoup plus difficilement qu'en ajoutant une petite quantité d'alun dans un excès d'hyposulfite.

Les réactions ci-dessus expliquent pourquoi les virages-fixages contenant de l'hyposulfite de soude et de l'alun déposent pendant longtemps du soufre et ne perdent pas néanmoins leurs propriétés de durcir la gélatine, puisque le sulfate d'alumine y est régénéré au début et qu'en outre le bisulfite d'alumine qui prend peu à peu naissance ultérieurement, par l'action du bisulfite de soude sur le sulfate d'alumine, a les mêmes propriétés tannantes que celui-ci.

Action du sulfite et du bisulfite de soude dans les réactions des acides et de l'alun sur l'hyposulfite de soude. — Divers auteurs ont préconisé, pour éviter les décompositions de l'hyposulfite de soude par les acides et par l'alun, de l'additionner de bisulfite ou de sulfite neutre de soude (1). Nous avons reconnu que le bisulfite de soude ne retarde ni n'empêche nullement la décomposition de l'hyposulfite de soude par les acides. Par contre, le sulfite neutre de soude est d'abord transformé en bisulfite de soude par l'acide avant que celui-ci agisse sur l'hyposulfite, ce qui retarde un peu la décomposition. Mais la présence de ces corps, même en très faible quantité, retarde considérablement la réaction de l'alun sur l'hyposulfite de soude.

On peut expliquer ce phénomène comme suit : Le bisulfite ou le sulfite de soude neutre réagissent sur l'alun, mais sont sans action sur l'hyposulfite de soude. Ils donnent du bisulfite ou du sulfite d'alumine et du sulfite de soude d'après l'équation

$$\underset{\text{Bisulfite de soude.}}{6NaHSO^3} + \underset{\text{Alun}}{Al^2(SO^4)^3} = \underset{\text{Bisulfite d'alumine.}}{Al^2(SO^3H)^6} + 3Na^2SO^4.$$

(1) Lainer, *Bulletin de la Société française de photographie*, année 1889. — Rees, *ibid.*, année 1893.

Le bisulfite d'alumine est sans action sur l'hyposulfite de soude, car celui-ci n'est altéré que par l'acide sulfureux libre. Comme la décomposition de l'hyposulfite de soude par l'alun est très lente, il n'y a rien d'étonnant qu'une petite quantité d'un corps comme le bisulfite ou le sulfite de soude susceptible de produire la réaction citée plus haut, retarde considérablement cette décomposition.

Nous avons déterminé quelle était la quantité minima de bisulfite de soude, capable d'empêcher la décomposition d'un poids déterminé d'hyposulfite de soude par l'alun.

Nous avons reconnu que cette quantité était variable suivant les proportions respectives d'alun et de bisulfite de soude mis en présence.

Ainsi, si l'on emploie l'alun et l'hyposulfite dans les proportions où ils se trouvent dans les virages-fixages, soit vingt fois plus d'hyposulfite que d'alun, il faut, pour éviter toute décomposition, un poids de bisulfite de soude commercial (bisulfite à 40 0/0) égal à environ le cinquième du poids de l'alun. Cette quantité diminue à mesure que la proportion d'alun augmente par rapport à l'hyposulfite. Ainsi, dans un mélange de 15 grammes d'hyposulfite et 60 grammes d'alun, il ne faut plus que le centième du poids de l'alun. Nous avons montré plus haut comment on pourrait expliquer ce phénomène.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici à MM. Lumière frères tous nos remerciements pour les nombreux renseignements qu'ils ont bien voulu nous fournir au cours de ce travail et qui ont contribué beaucoup à faciliter nos recherches.

N° 3. — Sur les émétiques; par M. E. MAUMENÉ.

La certitude de la loi générale chaque jour plus évidente conduit à modifier légèrement la formule de tous les composés quels qu'ils soient.

Pour aujourd'hui je me borne à la formule de l'acide tétrafHique (tartrique anhydre). Cette formule n'est pas $C^8H^2O^8$ rigoureusement. Elle doit être écrite $C^{8.2}H^2O^{8.20}$. Voici pourquoi :

J'ai démontré dans ma note sur les hydrocarbures que le rapport $C^8 = 48$ à $H^2 = 2$ ou 24 à 1 ne peut être vrai. Ce rapport exact est 123/5 et non 120 à 5.

Ce rapport donne :

$C^{8.2}H^2$.................................. $49.2 + 2 = 51.2$

L'application aussi rigoureuse de la loi générale au composé de

cet hydrocarbure avec l'oxygène prouve que l'hydrocarbure $C^{8.2}H^{2}$ ne peut s'unir exactement avec $O^{8} = 64$.

Mais avec $51.2 \times 9/7$ .... 65.83 c'est-à-dire $O^{8.204}$

On peut réduire à $O^{8.2}$ sans erreur appréciable et la formule de l'acide anhydre doit être écrite $C^{8.2}H^{2}O^{8.2}$.

On va voir dans l'étude des émétiques, toutes les analyses s'accorder mieux avec cette formule qu'avec celle admise.

I. — *Émétique d'argent.*

C'est celui dont Dumas et Piria ont fait une étude spéciale et déduit la preuve de pouvoir réduire l'acide à $C^{8}H^{2}O^{8}$ (à peu près) sans altérer sa nature. Le sel séché à 160° perd

	4.25	centièmes d'eau d'après	Walquist.
4.279 / 4.400	moyenne 4.339	—	Dumas et Piria.

traité par HS (dans l'alcool), filtré pour séparer $SbS^{2.5}$ et $AgS^{1.035}$ il donne, après évaporation, des cristaux dont l'analyse répond « à l'acide ordinaire ».

La formule de l'émétique d'argent donnée par la loi générale est

$C^{8.2}$	49.20	13.14	12.32
H	2.00	0.53	0.50
$O^{8.2}$	65.80	17.58	16.48
$(SbO^{3})^{1.006}$	144.82	38.68	36.25
$(AgO)^{0.971}$	112.64	30.08	28.28
	374.50	100.00	
$1/15$ de ce poids	24.97		6.25
	399.47	-	100.00

L'exactitude de ces nombres est prouvée :

1° Par la combustion. Dumas et Piria ont obtenu :

C............ 12.139 (moyenne de 3 dont une a donné 12.27)
H............ 1.101 (moyenne de 3)

2° Par les dégagements d'eau

De $1/15$ elle a été réduite à $5/251$ soit de 24.97 à 7.46

Dégagement $17.51 = 4{,}383$ centièmes .... $4.339 + 0.044$

3° Mais surtout par le manque d'oxyde d'argent.

Dumas et Piria l'ont évalué en AgCl.

2.584 d'émétique ont donné seulement......	897.0 de ClAg		
La loi générale commande.................	901.0	—	diff. 4
L'hypothèse classique voudrait............	945.9	—	diff. 48.9

II. — *Émétique de soude.*

Formule vraie

$C^{8.2}H^{2}O^{8.2}(SbO^{3})^{1.115}(NaO)^{1.115}$....................	313.09
$^{3}/_{29}$ de ce poids ou $(HO)^{3.599}$.....................	32.39
	345.48

Cette formule donne :

		Trouvé.
C..................................	14.24	14.32
H..................................	1.56	1.63
HO.................................	9.37	»

à 220° l'eau est réduite au $^{1}/_{127} = 2{,}465$

Dégagement 32.39 — 2.465 = 29.925....	8.66	centièmes
Dumas et Piria ont trouvé..............	8.40	—

Ces deux chimistes croyaient la perte totale.

Et d'après leur calcul, basé sur les poids atomiques d'alors, ils admettaient

$$\frac{3HO = 27}{\text{sel anhydre} = 316} = 8.54.$$

Ce nombre est plus approché de 8,66 que de 8,40.

Les 2,465 d'eau ne partent qu'à la température de pyrolyse du sel.

III. — *Émétique de rubidium* (1).

Ce sel donne une bien forte preuve de l'inexactitude des hypothèses classiques. Je voudrais pouvoir éviter de citer les analyses de Grandeau. Suivant ce chimiste on aurait [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 67, p. 231] :

			Trouvé.
$(C^{8}H^{4}O^{10})^{2}$..................	264.0	42.5	41.5
$(SbO^{3})^{2}$....................	264.6	42.5	43.1
RbO.......................	93.4	15.0	15.4
	622.0	100.0	100.0

(1) J'appelle très vivement l'attention sur ce sel.

Le nombre 43.1 donné pour SbO^3 est un lapsus : d'après les nombres d'analyse 2,026 ont fourni 1,112 ou 49,35

0.872 donne	43.08

D'ailleurs 264,6 est un autre lapsus; le nombre exact serait 288 ce qui conduit à

$(C^8H^4O^{10})^2$	264.0	40.90
$(SbO^3)^2$	288.0	44.62
RbO	93.4	14.48
	645.4	100.00

Ces nombres ne s'accordent pas encore avec les analyses.

La loi générale dissipe pleinement ces obscurités.

L'acide anhydre 117,03 s'est uni avec $^5/_3 \times 117{,}03 = 195{,}05$ des deux oxydes et ceux-ci se sont partagés en 3 et 1.

$^3/_4$ 195.05	146.288
$^1/_4$	48.762
	195.050

L'oxyde d'antimoine, même en présence d'une quantité suffisante d'oxyde de rubidium, n'a pas pris plus du *tiers de son poids* de cet oxyde ce qui a donné :

$C^{8.2}$	49.20
H^2	2.00
$O^{8.2}$	65.84
$(SbO^3)^{1.016}$	146.28
$(RbO)^{0.574}$	48.76
	312.08
$312.08 \times {}^1/_{15} = (HO^{2.31})$	20.80
	332.88

En réunissant tout l'hydrogène et tout l'oxygène, il vient

$C^{8.2}$	49.20	137.84	41.31
$H^{4.31}$	4.31		
$O^{1.054}$	84.33		
$(SbO^3)^{1.016}$	146.28		44.02
$(RbO)^{0.574}$	48.76		14.67
	332.88		100.00

nombres presque identiques à ceux de l'analyse rectifiée.

IV. — *Émétique de potassium* (émétique ordinaire).

Formule admise par Dumas et Piria :

			Trouvé (calcul rectifié).		Robiquet.	Liebig.
C^8.........	48.00	13.71	14.297	13.933	13.95	14.64
H^6.........	6.00	1.43	1.519	1.400	1.45	1.23 (moy. de 3)
O^{12}.......	96.00	»	»	»	»	»
SbO^3......	152.96	»	»	»	»	»
KO........	47.20	»	»	»	»	»
	350.16	100.00				

La loi générale commande :

$C^{8.2}$.................	49.20	et en réunissant $C^{8.2}$.	49.20	14.29
H^2..................	2.00	H total, $H^{5.587}$.......	5.587	1.61
$O^{8.2}$.................	65.84	O total, $O^{11.82}$........	94.55	27.46
$(SbO^3)^{1.02}$............	147.05	....	147.05	42.70
$(KO)^{1.02}$.............	48.00	....	48.00	13.94
	312.09			100.00
$312 \times {}^3/_{29}$ (ou HO)$^{3.587}$.	32.28			
	344.32			

A 100°, l'eau est réduite à $^1/_{15} = 20{,}806$

Dégagement $32.28 - 20.31 = 11.47$ et $\frac{11.47}{344.37}$..... 3.331

Dumas et Piria ont observé un peu moins......... 2.73

Le rapport le plus voisin de $^1/_{15}$ est $^5/_{59}$ qui donne eau restante 22,96

Dégagement $32.28 - 22.96 = 9.32$ et $\frac{9.32}{344.37}$...... 2.71

A 220° l'eau est réduite au $^1/_{63} = 4{,}95$

Dégagement $29.30 - 4.95 = 24.35$................ 7.07
Total $32.28 - 4.95 = 27.33$...................... 7.93

Dumas et Piria croyant 3HO calculaient $\frac{27}{350.16}$.... 7.71

A 220° le sel retient $^1/_{64}$ de son poids hydraté $= 4{,}80$ ou $^{1.56}/_{100}$.
Mais numérateur et dénominateur sont inexacts.
Pourquoi 3HO (numérateur)?
Et le dénominateur certainement trop fort donnait un quotient trop faible.

V. — *Émétique de plomb.*

Dumas et Piria ont admis :

			Trouvé.	
C^8	48.00	12.11	12.09	12.31
H^4	4.00	0.98	1.08	1.29
O^{10}	80.00	»	»	»
SbO^3	152.96	»	»	»
PbO	111.56	»	»	»
	396.42	100.00		
et par hypothèse $(HO)^{3.5}$ en plus.	31.50			
	427.92			

La loi générale commande :

$C^{8.2}$	49.20	12.26		11.50
H^2	2.20	1.12	$H^{7.944}$	0.46
$O^{8.2}$	65.84	»		15.38
$(SbO^3)^{1.001}$	144.82	»		33.84
$(PbO)^{1.008}$	112.64	»		26.32
	374.50	100.00		
$374.5 \times {}^1/_7$ (ou $HO^{5.944}$)	53.50			12.50
	428.00			100.00

A 100° « seul moyen de l'amener à un état bien constant » l'eau est réduite au $^1/_{15}$ de $374{,}50 = 24{,}97$

Dégagement $53.50 - 24.97 = 28.53$ $\frac{28.53}{428}$	6.666
Dumas et Piria ont chauffé longtemps et	7.19

2° A 220° l'eau est réduite au $^1/_{63} = 5{,}94$

Dégagement $24.97 - 5.94 = 19.03$ $\frac{19.03}{428}$	4.762
Dumas et Piria ont trouvé : à 220°	4.82
— — à 230°	4,80
Perte en apparence totale : $6.666 + 4.762$	11.428
Dumas et Piria ont eu	11,72

3° Le sel chauffé à 100° a donné (calcul rectifié) :

C	12.32
H	1.19

4° Le sel chauffé à 220-230° a donné de même les nombres de la loi générale.

Conclusions. — Les faits qui précèdent et ceux que j'ai fait connaitre pour l'émétique de baryte imposent les conclusions suivantes :

1° Dans un acide, un sel, un composé quelconque, l'eau n'a jamais un rôle double, eau de combinaison, eau de cristallisation; elle est unie d'une seule masse au corps anhydre dans les rapports de la loi générale

$$^{1}/_{1}\ ^{9}/_{7}\ ^{5}/_{3}\ ^{21}/_{11}\ ^{11}/_{5}\ ^{3}/_{1}\ ^{13}/_{3} \ldots ^{7}/_{1} \ldots, \text{etc. ou les inverses } ^{7}/_{9}\ ^{3}/_{5} \ldots, \text{etc.}$$

2° Un acide anhydre est celui dont on peut séparer le maximum d'eau sans lui faire perdre son caractère essentiel, celui dont il est encore pourvu en lui rendant l'eau ;

3° La remarque de Berzélius d'un rapport constant entre l'oxygène de l'acide anhydre et celui des bases n'est pas à beaucoup près rigoureuse ; elle ne peut plus être admise

Avec $O^{8.2}$ dans l'acide anhydre des émétiques,
on a $O^{0.92}$ dans l'émétique de lithine,
$O^{0.53}$ dans l'émétique de rubidium, etc. ;

4° La composition de tous les corps sans la moindre exception est soumise à la loi générale des actions de mélange, parfois à celle des actions de contact — et jamais à aucune autre ;

5° Les remplacements des corps les uns par les autres désignés par le nom de *substitutions* présentent toujours les rapports dont nous parlons et dont les deux termes varient uniquement d'après les poids des corps en action ;

6° Les isomères dont le nombre est plus ou moins grand dans les composés de toute nature varient suivant la condensation moléculaire et l'union des corps condensés avec d'autres dans les rapports de la loi générale.

On explique ainsi les faits de remplacement, ceux de simple addition et tous les faits de la chimie surtout de la classe des composés dits organiques.

N° 4. — Nouveau procédé pour obtenir l'acide dicarbocique (*mellique*); par E. MAUMENÉ.

Le tétrafHate (tartrate) neutre de potasse résiste jusqu'à 280°. Mais à cette température, il se colore s'il n'est pas tout à fait pur et perd toute l'eau qu'il contenait encore et donne :

$$C^{8.2}H^{3}O^{8.23}(KO)^{1.94} = (C^{4}O^{3}.KO)^{1.94} + (CO)^{0.44} + (HO)^{3},$$

c'est-à-dire du dicarbonate *neutre* pur, de l'eau et un peu d'oxyde de carbone.

Le sel très soluble dans l'eau donne aisément l'acide par transformation en sel de plomb et action de HS. On obtient dans l'eau et dans l'alcool des aiguilles très pures. Le rendement est *légal* (1).

Le sel de KO cristallise avec le $^1/_7$ de son poids d'eau

$$13.75 = (HO)^{1.53}.$$

Cette eau se réduit

Au $^1/_{15}$ à 100° soit $6.40 = (HO)^{0.71}$ il se dégage 7.35 ou 7.12 %
Au $^1/_{63}$ à 160° soit $1.52 = (HO)^{0.17}$ — 4.88 4.74 %

vers 280-295° il subit la pyrolyse en $CO^2.KO + CO + C^2$.

Le sel d'AgO ne contient pas 1 AgO exactement

Au lieu de 116 il offre seulement 98.28 ($= 48 \times {}^{43}/_{21}$).

Ce résultat m'a beaucoup surpris, malgré la certitude de ne jamais rencontrer des nombres simples de molécules. On pourrait avoir un nombre plus rapproché de 116, par exemple $48 \times {}^{45}/_{19} = 113,7$; mais en dosant l'oxyde par le chlorure on n'obtient pas plus de 67,2 à 67,3 d'oxyde (2).

La formule $C^4O^3.(KO)^{1.02}$ (48 et 48) n'entraîne pas $C^4O^3(AgO)^{1.02}$ qui donnerait 118,32. C'est là une des preuves les plus décisives de la loi générale.

Le sel de PbO présente une différence analogue.

La formule $C^4O^3.PbO$ désigne $PbO = 70,14$; j'ai obtenu 67,1 à 67,33. Le rapport $47 \times {}^{43}/_{21} = 67,19$.

Le sel de CuO s'obtient facilement en cristaux blancs un peu verdâtres.

Ils contiennent $(HO)^{2.963}$ et seulement $(CuO)^{0.97}$; à 100° ils dégagent 26,66 d'eau — 5,67 ($= {}^1/_{18}$) = 20,99 et deviennent blancs: à 265° ils perdent encore un peu et noircissent.

Le sel de MgO cristallise avec $^1/_3$ $68 = 22,67 = (HO)^{2.519}$; trouvé 22,69. Sa pyrolyse laisse un mélange de C^2 et $CO^2.MgO$; il se dégage CO.

(1) On fait très aisément cette préparation en logeant du tétrafHate neutre (tartrate) de potasse dans une petite marmite en fonte tenant 1, 2, 3... kilogrammes de sel cristallisé. On la confie à son boulanger-patissier en lui demandant une heure de séjour dans le four à patisserie où la température ne dépasse guère 150°, puis deux heures dans le four à pain où la température est de 280° à très peu près, la masse ainsi traitée n'est plus que du dicarbocate pur et blanc.

(2) Dumas et Piria ont obtenu le manque analogue dans l'émétique d'AgO.

Le sel de NaO contient seulement

$$28.80 \text{ de } NaO (48 \times {}^3/_5) = (NaO)^{0.929}$$

et $$76.8 \times {}^3/_5 = 46.08 = (HO)^{5.12} \text{ vers } + 15^\circ,$$

	Trouvé.
NaO..............................	28.81
HO................................	46.12

A 100° l'eau réduite au $^1/_{15} = 5,25$. Il s'en dégage

$$46.08 - 5.25 = 40.83, \text{ trouvé } 40.86 \text{ ou } 33.25\ ^0/_0,$$

Les sels d'H^3Az présentent des particularités que je n'ai pas encore suffisamment étudiées.

L'un ne contient pas plus de $48 \times {}^1/_3 = 16$ d'H^3Az et non 17 ; il garde à + 20-25° sous la cloche à air sec (par CaO)

$$64 \times {}^1/_7 = 9.14 = (HO)^{1.016}.$$

N° 5. — Sur un nouveau mode de formation de l'α-phénylquinoléine ; par MM. Amé PICTET et H. BARBIER.

On connait jusqu'à présent fort peu de méthodes de synthèse des bases quinoléiques possédant une chaîne latérale dans la position γ. Supposant que des dérivés de cette nature pourraient se former par condensation des anilides avec certaines cétones, nous avons fait réagir l'acétophénone sur la formanilide. Nous espérions obtenir ainsi, d'après l'équation suivante :

C^6H^5 — CO, H, CH^3, COH, AzH $=$ C^6H^5 — C, CH, CH, Az $+ 2H^2O$

la *γ-phénylquinoléine*, dont il aurait été très avantageux de posséder un procédé pratique de préparation, vu la relation qui semble exister entre cette base et les alcaloïdes des quinquinas.

Nous avons chauffé un mélange de 20 grammes de chacune des deux substances (molécules égales) dans un petit ballon muni d'un tube ascendant fonctionnant comme réfrigérant. Au bout de treize heures, le coutenu du ballon, consistant en une masse pâteuse brune, est versé dans de l'acide chlorhydrique dilué, où il se dissout presque entièrement. La solution, séparée par filtration d'une

petite quantité de matières résineuses, est ensuite additionnée de chlorure mercurique. Il se produit un volumineux précipité blanc d'un sel double de mercure, lequel est recristallisé dans l'eau jusqu'à ce que son point de fusion reste constant (231°). Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré et la soude, fournit une base solide qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole, se présente sous la forme de belles aiguilles blanches, fusibles à 85°.

L'analyse de cette base conduit à la formule d'une phénylquinoléine :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{11}Az$.
C.	88.18 %	87.80 %
H.	5.42	5.37
Az.	6.94	6.83

Le sel de platine a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{15}H^{11}Az.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$.
H^2O	4.31 %	4.21 %
Pt.	23.59	23.74

Malheureusement ce corps ne constitue point la γ-phénylquinoléine que nous espérions obtenir, mais son isomère α. Cela résulte de la comparaison de ses propriétés avec celles des deux phénylquinoléines telles qu'elles sont indiquées par Knorr (1) et que nous résumons dans le tableau suivant :

	γ-PHÉNYLQUINOLÉINE.	α-PHÉNYLQUINOLÉINE.	BASE OBTENUE.
Point de fusion de la base...	61-62°	86°.	85°.
Solution du chlorhydrate....	Fluorescence bleue.	Pas de fluorescence.	Pas de fluorescence.
La base est précipitée par l'eau de sa solution alcoolique à l'état	Huileux.	Solide.	Solide.
Chloroplatinate............	Anhydre, fond à 245°.	Cristallise avec $2H^2O$, se décompose vers 210°.	Cristallise avec $2H^2O$, se décompose à 208°.
Point de fusion du picrate.....	225°.	187-188°.	188°.
Point de fusion du chromate...	—	145-150°.	148°.
Point de fusion du chloraurate.	—	201°.	204°.

La condensation de la formanilide avec l'acétophénone n'a donc

(1) *Liebig's Annalen*, t. 245, p. 379.

pas lieu de la manière indiquée plus haut; elle doit, à notre avis, être représentée comme suit :

$$\text{(COH, H, AzH)} + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO\text{-}C^6H^5 \end{matrix} = \text{(H, C, CH, C-}C^6H^5\text{, Az)} + 2H^2O$$

Cette réaction, qui rappelle jusqu'à un certain point la formation de l'acridine par déshydratation de la formyldiphénylamine, nous semble prouver l'existence, dans le noyau pyridique de la quinoléine, d'une liaison entre l'azote et le carbone γ.

(Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.)

N° 6. — Sur la phénotripyridine; par MM. Amé PICTET et H. BARBIER.

Skraup a montré, en préparant les phénanthrolines, que son procédé de synthèse des bases quinoléiques est applicable aussi bien aux diamines qu'aux monamines primaires de la série aromatique. Il nous a paru intéressant de rechercher si, par ce même procédé et en prenant comme point de départ un dérivé triaminé du benzène, on pourrait arriver à une base quinoléique nouvelle, résultant de la soudure de trois noyaux pyridiques à un seul noyau benzénique.

Des trois triaminobenzènes, les isomères 1.3.5 et 1.2.4 pouvaient seuls se prêter à une transformation de ce genre. Nous avons choisi le premier de ces corps; soumis à la réaction de Skraup, il nous a fourni, avec un bon rendement, une base de la formule $C^{15}H^9Az^3$, à laquelle on doit attribuer la constitution suivante :

Az Az Az

Quel est le nom qu'il convient de donner à ce composé?

Si l'on veut suivre le système de nomenclature des dérivés pyridiques qui a été proposé par M. Widmann et que M. L. Bouveault a exposé et développé dans le deuxième supplément au

Dictionnaire de Wurtz (art. Chaines fermées), système dans lequel la quinoléine prend le nom de *phénopyridine* et les phénanthrolines celui de *phénodipyridines*, la nouvelle base constituerait la *phénotripyridine*.

Cependant on pourrait aussi la considérer comme résultant de l'union de 3 molécules de pyridine, dont chacune aurait perdu 2 atomes d'hydrogène, soit $(C^5H^3Az)^3$. En appelant le résidu bivalent C^5H^3Az *pyridylène*, par analogie avec C^6H^4 phénylène, on aurait alors le nom de *tripyridylène*, et notre base formerait le troisième terme d'une série qui comprendrait :

Pyridine..............................	C^5H^5Az
Bipyridyle............................	$(C^5H^4Az)^2$
Tripyridylène.........................	$(C^5H^3Az)^3$

Mais ce dernier nom, outre l'inconvénient qu'il a, et qu'il partage du reste avec celui de bipyridyle, de ne pas rappeler par sa terminaison la nature basique de la substance, ne rend compte que de l'existence des noyaux pyridiques ; il y est fait complète abstraction du noyau benzénique central, dont on doit cependant admettre et indiquer la présence dans la molécule, bien que tous ses atomes de carbone fassent en même temps partie de noyaux pyridiques. Le nom de tripyridylène nous semble donc devoir être rejeté, et nous adopterons celui de *phénotripyridine*, que l'on pourra faire suivre du qualificatif de *symétrique* ou des chiffres 1.3.5, si l'on veut distinguer le corps en question de l'isomère que l'on en pourra préparer en partant du triaminobenzène 1.2.4.

Préparation de la phénotripyridine. — Il n'est pas nécessaire d'isoler le triaminobenzène pour le soumettre à la réaction de Skraup ; il suffit de prendre son chlorostannate tel qu'on l'obtient directement, sous la forme de beaux cristaux incolores et très stables à l'air, lorsqu'on réduit le trinitrobenzène symétrique par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Un mélange de 50 grammes de ce sel, 10 grammes de trinitrobenzène, 100 grammes d'acide sulfurique concentré et 100 grammes de glycérine, est chauffé pendant deux ou trois heures sur le bain de sable. Le produit de la réaction est versé dans de l'eau froide, filtré pour éliminer une certaine quantité de matières résineuses, sursaturé par la soude et agité plusieurs fois avec de l'éther. Les solutions éthérées réunies sont ensuite évaporées et le résidu repris par l'acide chlorhydrique dilué. A la solution acide ainsi obtenue, on ajoute du bichromate de potasse ; il se forme un abondant précipité jaune du bichromate de phénotripyridine, que l'on

décompose par l'ammoniaque. La base est enfin purifiée par cristallisation dans l'alcool faible.

L'analyse élémentaire a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{9}Az^{3}$.
C	78.11 %	77.92 %
H	4.16	3.90
Az	18.48	18.18

Propriétés. — La phénotripyridine cristallise dans l'alcool en petites aiguilles prismatiques incolores ; elle fond à 236° et distille sans décomposition à une température de beaucoup supérieure à 360°. Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble à froid dans l'alcool absolu et l'éther, très soluble dans le benzène et le chloroforme, très peu dans l'éther de pétrole. Toutes ces solutions présentent une légère fluorescence bleu violet.

L'acide acétique glacial la dissout aisément, mais sans former avec elle de sel stable ; l'addition d'eau précipite la base libre.

Sa nature de base tritertiaire est démontrée par le fait qu'elle ne fournit ni dérivé acétylé, ni dérivé nitrosé. Chauffée pendant trois heures à l'ébullition avec de l'anhydride acétique, elle ne subit aucune transformation. La solution du chlorhydrate donne bien, avec le nitrite de soude, un précipité blanc soluble dans l'éther ; mais celui-ci est constitué par la base elle-même.

La phénotripyridine résiste énergiquement à l'oxydation et à la nitration ; elle se comporte à cet égard comme la pyridine elle-même. L'anhydride chromique en solution acétique et le permanganate sont sans aucune action. Chauffée pendant plusieurs heures avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, la phénotripyridine ne fournit aucun dérivé nitré ; nous avons pu retirer du produit de l'opération la totalité de la base non transformée.

Sels. — La phénotripyridine est une base faible ; elle ne forme, comme on vient de le voir, ni acétate, ni nitrite. Elle ne se combine qu'aux acides minéraux forts, et encore les sels qui prennent ainsi naissance sont-ils facilement dissociés par l'eau chaude ; si l'on évapore à sec une solution du chlorhydrate, on obtient comme résidu la base libre.

Elle forme deux séries de sels : les uns jaunes, dans lesquels elle fonctionne comme base diacide ; les autres blancs, où elle est monoacide. Nous n'avons pu obtenir de sels avec 3 équivalents d'acide.

Le *dichlorhydrate* $C^{15}H^{9}Az^{3}.2HCl$ s'obtient en dissolvant la base

dans un excès d'acide chlorhydrique fumant et en concentrant la solution au bain-marie ; le sel se dépose sous la forme de gros cristaux jaune orangé, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^9Az^3.2HCl$.
Cl	23.02 %	23.34 %

Le *monochlorhydrate* $C^{15}H^9Az^3.HCl$ se forme par addition d'acide chlorhydrique à la solution alcoolique de la base ; il se produit un précipité blanc qui se transforme par cristallisation dans l'alcool chaud en fines aiguilles incolores. Ce sel est facilement soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse du monochlorhydrate donne avec le chlorure de platine un précipité jaune de *chloroplatinate*

$$(C^{15}H^9Az^3.HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O.$$

Ce sel cristallise dans l'acide chlorhydrique dilué en petites aiguilles jaunes.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{15}H^9Az^3.HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$.
H^2O	6.24 %	5.84 %
Pt	22.36	22.32

La solution diluée du monochlorhydrate fournit également des précipités cristallins avec le chlorure d'or (longues aiguilles jaune pâle, fusibles au-dessus de 250°), le chlorure mercurique (aiguilles blanches groupées en étoiles) et l'acide picrique (petites aiguilles jaunes qui fondent vers 240°). Elle n'est pas précipitée par le chlorure de zinc et par le chlorure de calcium.

Le *nitrate* est très soluble dans l'eau froide.

Le *sulfate* $(C^{15}H^9Az^3)^2H^2SO^4 + 1,5H^2O$ prend naissance lorsqu'on traite la base par une quantité d'acide sulfurique étendu insuffisante pour sa complète dissolution ; après filtration et concentration, le sel se dépose en longues aiguilles blanches groupées en houppes.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{15}H^9Az^3)^2.H^2SO^4 + 1,5H^2O$.
H^2O	4.84 %	4.60 %
H^2SO^4	17.36	17.50

Le *chromate* $C^{15}H^9Az^3.H^2CrO^4$ a été obtenu par dissolution de la base dans un excès d'acide chromique ; il cristallise dans l'eau

chaude en petites aiguilles jaune vif, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{8}Az^{2}.H^{2}CrO^{4}$.
C...........................	14.52 %	14.90 %

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Dosage volumétrique de l'acide nitrique; D. MONNIER et H. AURIOL [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), t. **31**, p. **352**]. — La méthode décrite est spécialement destinée au dosage rapide des nitrates contenus en petites quantités dans les eaux naturelles. Au moyen d'un appareil dont la description ne peut être faite sans la planche qui accompagne ce mémoire, les auteurs comparent les volumes d'hydrogène dégagé par une même quantité d'amalgame de sodium très étendu réagissant une première fois sur l'eau pure, une seconde fois sur l'eau à analyser; la différence des deux volumes correspond à l'hydrogène consommé par la réduction des nitrates. Des analyses de contrôle démontrent que la méthode est bonne. P. G.

Adhérence de l'aluminium et de divers métaux sur le verre; Ch. MARGOT [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), t. **32**, p. **138**]. — L'aluminium, le magnésium, le cadmium et le zinc ont, à l'exclusion des autres métaux, la propriété de laisser sur le verre, et en général sur toutes les substances à bases de silice, des traces métalliques qu'aucun frottement énergique ou un lavage par les procédés usuels n'enlève.

Se basant sur ces curieuses propriétés, l'auteur a construit des crayons d'aluminium et des meules d'aluminium au moyen desquels il parvient à tracer sur le verre des traits d'une régularité parfaite et des dessins compliqués; le trait d'aluminium prend un éclat métallique irréprochable et une épaisseur suffisante pour devenir absolument opaque, vu par transparence. P. G.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 7. — Soupape de sûreté pour trompe à eau ; par M. BERLEMONT.

Cet appareil a pour but d'éviter la rentrée d'eau dans les appareils où l'on fait le vide au moyen de la trompe à eau, ou dans les cas de filtrations dans le vide; il est destiné à remplacer le flacon à trompe dont on se servait et qui empêchait la rentrée d'eau au moyen d'une soupape en caoutchouc.

J'ai remplacé la soupape en caoutchouc par une soupape en verre dont la partie supérieure est rodée et vient fermer complètement le tube supérieur de l'appareil et empêcher ainsi l'eau de rentrer.

B'
B
A

L'avantage de cet appareil est la suppression du caoutchouc qui s'altérait assez vite dans les filtrations dans le vide et qui était rapidement perdu dans le cas de distillations de produits extraits au moyen de l'éther du benzène ou du sulfure de carbone.

On sait que ces solvants sont retenus avec une grande énergie par un grand nombre de corps organiques et ne se dégagent complètement que si on les chauffe dans le vide.

Dans les filtrations dans le vide, si on laisse la trompe fonctionner seule et qu'il y ait diminution de pression, la soupape en verre dont le poids est calculé pour qu'elle soit flottante, vient d'elle même obturer l'appareil; il passe quelquefois un peu d'eau au-dessus la soupape, mais cette eau est rappelée dans la trompe dès que la pression se rétablit.

La trompe est reliée à la soupape en A et à l'appareil dans le-

quel on fait le vide en B'. Quant à B, on le relie soit avec un deuxième appareil dans lequel on veut faire le vide, ou sinon il est bouché au moyen d'un capuchon de caoutchouc que l'on n'a qu'à enlever au cas où l'on voudrait faire une rentrée d'air dans les appareils. Il est important pour le bon fonctionnement de la soupape que l'appareil soit tenu bien vertical.

N° 8. — Détermination du poids moléculaire des liquides; application aux hydrocarbures; par M. Ph.-A. GUYE.

I. — Je me propose de démontrer que la détermination du poids moléculaire d'un liquide peut se ramener à la connaissance de quatre constantes : la température critique, la pression critique et une température d'ébullition sous une pression quelconque. Si cette dernière température se rapporte à la pression atmosphérique, cela revient en réalité à déterminer trois constantes.

Dans quelques cas il y aura peut être avantage à déterminer aussi la réfraction moléculaire ; mais cet avantage sera généralement plus théorique que pratique. La connaissance des trois constantes ci-dessus sera suffisante dans la plupart des cas.

Voici les raisonnements sur lesquels s'appuie ce nouveau procédé :

La connaissance du coefficient critique (rapport de la température critique absolue à la pression critique) et de la réfraction moléculaire, ou même du coefficient critique seul, suffit pour choisir, parmi les divers multiples d'une formule centésimale, celui qui représente la grandeur moléculaire d'un corps à l'état critique (1).

D'autre part, suivant que ce corps subit, ou ne subit pas, de polymérisation en passant de l'état critique à l'état liquide, la quantité f, donnée par l'expression (2)

$$(1) \qquad f = \frac{(\log p_c - \log p)}{T_c - T} T,$$

prend des valeurs comprises entre 3,2 et 4,1 dans le premier cas, et entre 2,8 et 3,1 (moyenne 3,06) dans le second cas.

Tel est le principe de la méthode que l'on peut employer pour déterminer le poids moléculaire d'un corps non seulement à l'état critique, mais encore à l'état liquide.

(1) GUYE, *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. **21**, p. 211; *Arch. Sc. phys. nat. de Genève*, 3e série, t. **23**, p. 197.

(2) GUYE, *Arch. Sc. phys. nat. de Genève*, 3e série, t. **31**, p. 38 et 164. — p_c et T_c désignent la pression et la température critiques, T une température absolue d'ébullition sous une pression quelconque p.

Les mesures de constantes critiques, effectuées par M. Altschul (1) sur plusieurs hydrocarbures, précédemment étudiés par MM. Landolt et Jahn (2) au point de vue de leurs indices de réfraction, fournissent une série d'observations auxquelles cette méthode peut être appliquée.

II. — Une première manière de déterminer la grandeur moléculaire à l'état critique consiste à faire le rapport de la réfraction moléculaire au coefficient critique. Dans ce but, les réfractions moléculaires ont été d'abord calculées (tableau I, colonne VI) au moyen des données de MM. Landolt et Jahn (colonnes III et IV), en supposant exacts les poids moléculaires (colonne V) déduits des formules des hydrocarbures. Si ces formules sont bien choisies et correspondent aussi aux poids moléculaires à l'état critique, les rapports de la réfraction moléculaire au coefficient critique devront être voisins de 1,8. Ces rapports (colonne VIII) oscillent en effet autour d'une valeur moyenne 1,9, très rapprochée de la valeur 1,8 trouvée précédemment.

Tableau I.

I. Noms.	II. Formules.	III. Indices n.	IV. Densités d.	V. Poids moléculaire M.	VI. Réfraction moléculaire $\frac{n^2-1}{n^2+1}\frac{M}{d}$.	VII. Coefficients critiques $\frac{273+t_c}{p_c}$.	VIII. Rapports q.
Pentane	C^5H^{12}	1,3476	0,6251	72	21.63	13.8	1.7
Hexane	C^6H^{14}	1,3683	0,6445	86	29.15	16.9	1.7
Octane	C^8H^{18}	1,3902	0,7074	114	38.22	22.6	1.7
Décane	$C^{10}H^{22}$	1,4001	0,7278	142	47.30	28.3	1.7
Benzène	C^6H^6	1,4777	0,8834	78	24.97	11.3	2.2
Toluène	C^7H^8	1,4743	0,8707	92	29.71	14.3	2.1
Éthylbenzène	C^8H^{10}	1,4756	0,8746	106	34.16	16.2	2.1
o.-Xylène	C^8H^{10}	1,4838	0,8852	106	34.17	17.1	2.0
p.-Xylène	C^8H^{10}	1,4744	0,8659	106	35.45	17.7	1.9
m.-Xylène	C^8H^{10}	1,4755	0,8688	106	34.38	17.3	2.0
Propylbenzène	C^9H^{12}	1,4703	0,8659	120	38.69	19.8	2.0
Isopropylbenzène	C^9H^{12}	1,4718	0,8663	120	38.77	19.7	2.0
Mésitylène	C^9H^{12}	1,4741	0,8649	120	39.00	19.3	2.0
Pseudocumène	C^9H^{12}	1,4835	0,8829	120	39.76	19.7	2.0
Isobutylbenzène	$C^{10}H^{14}$	1,4742	0,8716	134	43.22	20.9	2.0
Cymène	$C^{10}H^{14}$	1,4712	0,8619	134	43.47	22.8	1.9

Nota. — L'indice n est égal au coefficient A de la formule de Cauchy $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$. Les coefficients critiques sont tirés du mémoire de M. Altschul.

(1) Altschul, *Zeitschr, f. phys. Chem.*, t. 11, p. 505.

(2) Landolt et Jahn, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. 10, p. 302.

Les poids moléculaires des hydrocarbures étudiés par M. Altschul sont donc bien les mêmes à l'état critique qu'à l'état gazeux.

Les valeurs du rapport q telles qu'elles ont été calculées par M. Altschul sont assez différentes de celles indiquées dans le tableau I; cela provient de ce que ce savant a adopté pour n^2 les valeurs de constantes diélectriques assez différentes de celles fournies par la formule de Cauchy.

Je reconnais qu'eu égard aux déductions théoriques sur lesquelles je me suis appuyé pour établir la proportionnalité entre la réfraction moléculaire et le coefficient critique, le mode de faire adopté par M. Altschul paraît plus logique au premier abord que celui dont j'ai fait usage antérieurement, à une époque où les constantes diélectriques n'étaient déterminées que pour un petit nombre de corps. Mais il est évident que la valeur moyenne du rapport q ayant été obtenue en faisant intervenir dans le calcul de la réfraction moléculaire le terme A de la formule de Cauchy, on ne pouvait trouver des valeurs comparables aux anciennes qu'en procédant de la même manière. Cela m'a paru d'autant plus indiqué que, pour la plupart des corps étudiés par MM. Landolt et Jahn, la relation de Maxwell $k = n^2$ ne se vérifie pas. Elle ne pouvait du reste pas se vérifier, car on sait aujourd'hui que cette vérification n'est possible que si l'indice est déterminé au moyen des ondes herziennes, et la constante diélectrique k, par la méthode des charges alternatives.

III. — Une seconde manière de déterminer le poids moléculaire à l'état critique repose sur l'emploi des coefficients critiques atomiques.

Il suffit de comparer la valeur observée du coefficient critique avec celle que l'on obtient en faisant la somme des coefficients atomiques entrant dans la formule supposée exacte. Les deux valeurs ne se confondent pas rigoureusement, mais elles sont assez rapprochées pour que leur rapport indique par quel multiple ou sous-multiple le poids moléculaire primitivement choisi doit être multiplié, pour représenter la grandeur moléculaire à l'état critique; comme ces multiples ou sous-multiples ne peuvent être que des nombres entiers comme 1, 2, etc., ou des fractions simples comme 1/2, 1/3, etc., il n'y a généralement pas d'hésitation possible.

Le tableau II contient les éléments de cette comparaison (1).

(1) Les valeurs des coefficients atomiques adoptées sont celles déterminées antérieurement, soit : pour un atome C, 1,35; pour un atome H, 1,14; pour une double liaison, 0,88 [voir *Ann. Chim. Phys.*, (6), t. 21, p. 211].

Pour les corps aromatiques, deux valeurs calculées de K_c sont indiquées : l'une comporte trois doubles liaisons dans le noyau benzénique, l'autre fait abstraction de ces doubles liaisons.

TABLEAU II.

NOMS.	Formules.	K_c observé.	K_c calculé.	K_c calculé (3 doubles liaisons).
Pentane	C^5H^{12}	13.8	13.6	»
Hexane	C^6H^{14}	16.9	17.1	»
Octane	C^8H^{18}	22.6	21.1	»
Décane	$C^{10}H^{22}$	28.3	26.0	»
Benzène	C^6H^6	11.3	11.5	14.2
Toluène	C^7H^8	14.3	15.0	17.7
Éthylbenzène	C^8H^{10}	16.2	16.5	19.1
o.-Xylène	C^8H^{10}	17.1	16.5	19.1
p.-Xylène	C^8H^{10}	17.7	16.5	19.1
m.-Xylène	C^8H^{10}	17.3	16.5	19.1
Propylbenzène	C^9H^{12}	19.8	19.0	21.6
Isopropylbenzène	C^9H^{12}	19.7	19.0	21.6
Mésitylène	C^9H^{12}	19.3	19.0	21.6
Pseudocumène	C^9H^{12}	19.7	19.0	21.6
Isobutylbenzène	$C^{10}H^{14}$	20.9	21.5	24.1
Cymène	$C^{10}H^{14}$	22.8	21.5	24.1

L'accord entre les valeurs observées et calculées pourrait être meilleur ; il en résulte néanmoins que les formules choisies pour représenter la grandeur moléculaire des hydrocarbures à l'état critique n'ont pas lieu d'être modifiées.

IV. — Après avoir établi que les poids moléculaires des hydrocarbures sont les mêmes à l'état critique qu'à l'état gazeux, il nous reste à démontrer qu'en passant de l'état critique à l'état liquide, les molécules simples ne forment pas de molécules complexes. A cet effet nous n'avons plus qu'à calculer la quantité f donnée par la relation (1) ci-dessus. Si la valeur de f est comprise entre 2,8 et 3,2, on peut en conclure que le passage à l'état liquide n'entraîne aucune polymérisation : si au contraire elle dépasse 3,2, et dans ce cas elle peut atteindre 4,1, le passage d'un état à l'autre s'effectue avec polymérisation des molécules simples. Le tableau III montre que l'expérience correspond à la première alternative.

TABLEAU III.

NOMS.	t_c.	$t_{(760)}$.	p_c.	f.
Pentane	187	28	33.3	2.25
Hexane	234,5	68,4	30.0	3.04
Octane	296,4	123,5	25.2	3.21
Décane	230,4	157,5	21.3	3.31
Benzène	290,5	80	50.1	2.85
Toluène	320,1	110	41.6	2.95
Éthylbenzène	346,4	134	38.1	3.03
o.-Xylène	358,3	143	36.9	3.08
p.-Xylène	344,4	138	35.0	3.08
m.-Xylène	345,6	138,8	35.8	3.09
Propylbenzène	365,6	157	32.3	3.11
Isopropylbenzène	362,7	153	32.2	3.06
Mésitylène	367,7	162	33.2	3.22
Pseudocumène	381,2	169,8	33.2	3.17
Isobutylbenzène	377.1	167	31.1	3.13
Cymène	378,6	175	28.6	3.21

Les poids moléculaires des hydrocarbures étudiés par M. Altschul sont donc les mêmes à l'état liquide, à l'état critique et à l'état gazeux.

MM. Ramsay et Shields (1), qui ont appliqué leur ingénieuse méthode au benzène et à l'octane, sont arrivés, pour ces deux hydrocarbures, aux mêmes conclusions, en ce qui concerne du moins les états liquides et gazeux.

(Genève, laboratoire de chimie de l'Université.)

N° 9. — Recherches sur la dissociation par l'eau du sulfate et de l'azotate mercuriques; par M. Raoul VARET.

On doit à M. Ditte des recherches très étendues sur la dissociaciation des sels par l'eau. Ce savant a, en particulier, étudié d'une façon très complète la décomposition par voie humide du sulfate et de l'azotate mercuriques. En 1885 M. Le Chatelier, voulant vérifier des considérations théoriques par lui développées et qui étaient en contradiction apparente avec les résultats de M. Ditte, institua de nouvelles expériences sur le même sujet, mais en se plaçant dans des conditions différentes de celles réalisées par ce chimiste.

Dans ce travail je me suis proposé d'appliquer les données thermochimiques que j'ai obtenues au cours de mes recherches sur les sels de mercure à la discussion de ces réactions.

(1) RAMSAY et SHIELDS, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. **12**, p. 433

M. Le Chatelier a trouvé que, si à la température de 15°, on traitait par 1 litre d'eau des quantités croissantes de sulfate de mercure, il y avait dans chacun des cas considérés formation d'un état d'équilibre, parfaitement défini. Les résultats numériques obtenus par cet expérimentateur sont réunis dans le tableau suivant :

SO^3 libre dissous.............	13,1	30,4	39,3	46,7	57,9	72	86,2	98
$HgSO^4$ dissous...............	13,0	47,7	70,7	89,2	134,5	197	274,0	307

En désignant par A la quantité d'acide libre et par S la proportion de sulfate mercurique dissous, on peut représenter cette série de réaction par la formule suivante :

$$A^{1,58} = 4,7\ S.$$

Elle est identique à celle proposée par M. Schloesing pour représenter la dissociation du bicarbonate de chaux. Elle s'applique aussi comme l'a fait voir M. Engel à la dissociation du bicarbonate de magnésie.

D'autre part sachant que :

a. Pour 1 gramme de SO^3 mis en liberté il y a formation de 4gr,59 de sulfate tribasique de mercure.
b. La décomposition totale de 1 gramme de $HgSO^4$ en acide libre et sel basique engendre 0gr,8198 de $3HgO.SO^3$.
c. La décomposition de 1 gramme de $HgSO^4$ en acide sulfurique dissous et HgO précipité absorbe — 0Cal,008783.
d. La formation de 1 gramme de sulfate tribasique à partir de SO^4H^2 étendu et de HgO précipité dégage + 0Cal,018379.
e. La formation de 1 gramme de $HgSO^4$ dissous à partir de HgO précipité et de SO^4H^2 étendu dégage + 0Cal,025337.
f. La dissolution de 1 gramme de $3HgO.SO^3$ dans l'acide sulfurique étendu dégage + 0Cal,01277.

Nous pourrons calculer l'effet thermique correspondant aux différents cas envisagés par M. Le Chatelier.

Je ne ferai ici le calcul que pour les deux cas extrêmes les déductions ainsi obtenues s'appliquant à toutes les autres réactions que l'on peut considérer.

A. SO^4Hg total = 85gr,705. La décomposition totale en HgO précipité et SO^4H^2 étendu absorberait — 0Cal,7527.
$HgSO^4$ dissous = 13 grammes. La formation à partir de HgO précipité et de SO^4H^2 dissous dégage + 0Cal,33.

$3HgO.SO^3$ précipité = 59gr,605. La formation à partir de SO^4H^2 étendu et de 3HgO précipité dégage 1Cal,095.
SO^4H^2 libre = 13gr,1.

La réaction qui se produit dégage 1Cal,4240 — 0,7527 = 0Cal,6713. Si tout le mercure était précipité à l'état de sel basique soit 70gr,73 de $3HgO.SO^3$ qui dégageraient 1Cal,29 pour se former, sa réaction finale dégagerait seulement :

$$1^{Cal},29 - 0^{Cal},75 = +0^{Cal},54.$$

B. Eau = 1 litre.
SO^4Hg total = 850gr,9. Décomposition en HgO précipité et SO^4H^2 étendu absorberait — 7Cal,47.
$HgSO^4$ dissous = 307 grammes. Formation à partir de HgO précipité et de SO^4H^2 étendu dégage 7Cal,778.
$3HgO.SO^3$ précipité = 445gr,9. Formation à partir de SO^4H^2 dissous et de 3HgO précipité dégage 8Cal,197.
SO^4H^2 libre et dissous = 98 grammes.

La réaction qui se produit dégage :

$$8^{Cal},197 + 7^{Cal},778 - 7^{Cal},47 = 8^{Cal},505.$$

La précipitation de tout le mercure à l'état de sel basique, soit 697 grammes de $3HgO.SO^3$, qui dégagerait 12Cal,81, donnerait, comme effet thermique final, un dégagement de chaleur de :

$$12^{Cal},81 - 7^{Cal},47 = 5^{Cal},34.$$

C. Enfin j'ai vérifié que l'expérience directe dans le calorimètre fournissait des résultats conformes à ceux donnés par le calcul en étudiant l'action d'un grand excès d'eau sur le sulfate de mercure. J'ai trouvé vers 12° que :

$HgSO^4$ solide + 10 litres eau = $^1/_7HgSO^4$ dissous + $^4/_7SO^4H^2$ dissous + $^2/_7(3HgO.SO^3)$ précipité dégage + 2Cal,38.

Le calcul indique : 2Cal,29. La transformation totale d'une molécule de sulfate neutre en sulfate tribasique précipité et acide sulfurique étendu dégagerait 1Cal,85. La redissolution du sel basique ainsi formé $^1/_3(3HgO.SO^3)$ dans une quantité suffisante d'acide, c'est-à-dire dans un excès, dégage 3Cal,0. On remarquera d'abord que la formation d'un sulfate acide de mercure, contrairement à ce qui arrive avec les sulfates alcalins dissous, dégage de la chaleur. Le maximum thermique correspondra à la formation d'une liqueur saturée de sulfate tribasique : c'est ce que M. Ditte a observé directement.

Action de l'eau sur l'azotate mercurique neutre. — J'ai aussi examiné l'action d'un grand excès d'eau sur l'azotate neutre et j'ai trouvé que :

$Hg(AzO^3)^2, {}^1/_2 H^2O$ solide $+$ 10 litres eau $=$ ${}^{13}/_{16} Hg(AzO^3)^2$ dissous $+ {}^1/_{16} 3HgOAz^2O^5$ dissous absorbe $- 1^{Cal},2$.

Le calcul indique $- 0^{Cal},99$. La transformation totale d'une molécule neutre en azotate tribasique et acide étendu absorberait $- 2^{Cal},21$, et la redissolution du sel basique ainsi formé dans un excès d'acide dégage $1^{Cal},26$. La réaction la moins endothermique correspondra à la formation d'une liqueur nitrique saturée d'azotate tribasique; ce qui est conforme aux expériences de M. Ditte.

Conclusions. — I. Dans l'action de l'eau sur le sulfate de mercure, de toutes les réactions possibles, c'est celle qui dégage le plus de chaleur qui se produit. Ce qui explique pourquoi ce sel est décomposé par l'eau en acide libre et sel basique, réaction exothermique, tandis qu'elle serait endothermique avec les sels alcalins ou métalliques que l'eau ne décompose pas.

II. — Dans la dissociation par l'eau de l'azotate mercurique neutre, de toutes les réactions possibles c'est celle qui est la moins endothermique qui se produit.

N° 10. — Sur quelques composés aluminiques; par M. Ernest SCHLUMBERGER.

Le but du présent travail a été de chercher à mieux préciser la nature et la composition de quelques précipités aluminiques, au sujet desquels on trouve dans les ouvrages, des données généralement vagues et quelquefois contradictoires.

I. — *Sous-sulfate.*

Le rapport du résidu sulfurique à l'aluminium, dans le précipité de sous-sulfate, se déduit avant toute analyse, de l'expérience suivante.

Dans une solution froide d'alun potassique d'un titre connu, on verse une solution également titrée d'hydrate potassique; on observe ce qui suit :

Après addition de 4,5 molécules d'hydrate potassique, soit 4,5 fois KOH pour 1 fois $Al^2(3.SO^4)$, le mélange est encore franchement acide, liqueur et précipité ; la liqueur séparée du précipité est acide et précipite par le carbonate d'ammoniaque.

Après addition de 5 molécules d'hydrate potassique, une goutte du mélange, déposée sur un papier de tournesol sensible (nuance lilas), donne une auréole neutre et une légère réaction acide du précipité; la liqueur séparée du précipité est neutre et ne précipite ni par le carbonate, ni par le chlorhydrate d'ammoniaque, même après une ébullition prolongée.

Après addition de 6 molécules d'hydrate potassique, le précipité et la liqueur sont alcalins; la liqueur séparée du précipité est alcaline et précipite par le chlorhydrate d'ammoniaque.

Il est permis de tirer de ces faits les conclusions suivantes :

1° La précipitation de 1 molécule de sulfate aluminique $Al^2(3.SO^4)$ exige l'emploi de 5 molécules de KOH; elle est complète avec cette quantité ;

2° Le précipité formé contient l'aluminium et le résidu sulfurique dans le rapport de $2.Al^2$ à SO^4 ;

3° La combinaison qui a pris naissance est suffisamment stable, pour que l'addition d'une sixième molécule de KOH provoque la redissolution d'une partie de l'alumine, avant que tout l'acide sulfurique lui ait été enlevé.

En fait, lorsqu'on lave le précipité pour l'isoler, on observe que cette stabilité diminue au fur et à mesure que le sulfate alcalin disparaît de la liqueur. Cependant en prenant quelques précautions, on arrive à terminer les lavages sans décomposition trop sensible. On dissout, par exemple, 80 grammes d'alun potassique dans 1,5 litre d'eau ; d'autre part, on prépare une solution titrée d'hydrate potassique, à peu près de la concentration de la liqueur alcalimétrique normale, et on en verse dans la solution d'alun, une quantité correspondante à $23^{gr},63$ de KOH (5 mol.). Après s'être rendu compte que la liqueur séparée du précipité est neutre et ne contient pas d'alumine, on laisse déposer vingt-quatre heures, on décante, on lave une fois par décantation, puis sur filtre en se servant de la trompe, et l'on continue les lavages jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus qu'un trouble très léger par $BaCl^2$, et ne laisse plus qu'un résidu insignifiant sur la lame de platine. On sèche à 100°.

Le produit est en morceaux blancs, friables, très faiblement translucides.

L'alumine a été déterminée par calcination, en terminant sur la lampe à souffler, pour chasser les dernières traces d'acide sulfurique. L'acide sulfurique a été précipité par $BaCl^2$ dans la solution chlorhydrique.

On a trouvé, dans 100 de produit sèché à 100° :

	I.	II.	III.
Al^2O^3	49.95	48.89	49.76
SO^3	18.75	20.45	19.51

Les chiffres de la colonne I sont obtenus avec un produit lavé dans les conditions que je viens de décrire ; ceux de la colonne II correspondent à un produit lavé plus incomplètement. Les chiffres de la colonne III sont calculés pour une formule brute

$$2(Al^2O^3).SO^3.7(H^2O).$$

Cette formule peut s'écrire soit comme une combinaison moléculaire de 2 molécules d'hydrate aluminique normal avec 1 molécule d'acide sulfurique

$$2[Al^2(OH)^6].SO^4H^2,$$

soit comme un *hydrate sulfodialuminique*, retenant 2 molécules d'eau

$$\begin{matrix} Al^2 \\ Al^2 \end{matrix} \left| \begin{matrix} (OH)^5 \\ SO^4 \\ (OH)^5 \end{matrix} \right. .2.H^2O.$$

On verra plus loin que ces 2 molécules d'eau peuvent être chassées par la chaleur ; je crois donc pouvoir donner la préférence à la seconde de ces formules, et considérer le corps comme un hydrate sulfodialuminique.

L'hydrate sulfodialuminique est facilement soluble à froid dans l'acide chlorhydrique dilué, 8 molécules de HCl pour 1 molécule d'hydrate. Mais cette solution ne paraît pas contenir un sel biacide ; évaporée au bain-marie, elle finit en effet par séparer des cristaux, qui, exprimés entre du papier à filtrer et lavés à l'alcool, se trouvent être du sulfate d'aluminium ordinaire.

La dissolution dans l'acide acétique se fait avec plus de lenteur ; cependant elle est complète au bout de vingt-quatre heures dans 10 molécules d'acide à 10 0/0. La dissolution est précipitable par l'ébullition ; le précipité se redissout par le refroidissement de la liqueur. Cette solution représente l' « acétate d'alumine » ou « mordant rouge » des fabriques d'indiennes, à l'état de pureté. On l'obtient plus simplement en ajoutant la quantité calculée d'acide sulfurique ou de sulfate d'aluminium, à une solution d'acétate d'aluminium, dont on a déterminé préalablement la valeur en alumine. Par le fait de cette addition, la solution devient précipitable

par l'ébullition, comme celle obtenue directement par dissolution de l'hydrate sulfodialuminique dans l'acide acétique.

Lorsqu'elles ne sont pas trop concentrées, les solutions d'acétate sulfodialuminique se conservent pendant un assez long temps sans décomposition. Par l'évaporation dans le vide à la température ordinaire, on peut même les amener à l'état sirupeux ; mais ensuite elles se troublent, et le produit sec n'est plus entièrement soluble dans l'eau. Lorsqu'on cherche à dissoudre l'hydrate dans de l'acide acétique concentré, cette décomposition commence déjà avant que la dissolution ne soit complète ; c'est pourquoi j'ai recommandé plus haut, de ne pas dépasser la concentration de 10 0/0.

Entre 100 et 130°, l'hydrate sulfodialuminique séché à 100° perd 2 molécules d'eau (trouvé 8.76 0/0 ; calculé 8.78 0/0). Le produit séché à 130° a donné, pour 100 de matière :

Al^2O^3	54.28
SO^3	21.52

La formule

$$\begin{matrix} Al^2 \\ Al^2 \end{matrix} \left| \begin{matrix} (OH)^5 \\ SO^4 \\ (OH)^5 \end{matrix} \right.$$

exigerait

Al^2O^3	54.54
SO^3	21.12

Le produit séché à 130° est encore complètement soluble dans 10 molécules d'acide acétique ; mais la dissolution se fait plus lentement que celle du produit séché à 100° ; il faut deux ou trois jours.

Je ferai remarquer ici que la formule que j'ai été conduit à admettre pour l'hydrate sulfodialuminique, serait incompatible avec la notation des composés aluminiques par Al trivalent, adoptée maintenant par beaucoup de chimistes. Je décrirai plus loin une autre combinaison, le *chlorure trialuminique*, à laquelle s'applique la même observation. C'est pour ces raisons que j'ai cru devoir conserver dans cette note, l'ancienne notation par Al tétravalent (1).

(1) Je dois reconnaître cependant, que l'une et l'autre combinaisons sont peu stables, et que ni l'une ni l'autre n'est ni cristallisable ni volatile; toutes circonstances qui ne sont pas faites pour augmenter leur valeur comme argument ne discussion théorique.

L'action de l'ammoniaque sur la solution d'alun est la même que celle de l'hydrate potassique, sauf la différence résultant de la moins grande solubilité du précipité dans un excès de solution alcaline ; c'est également avec 5 molécules que la précipitation est complète, et le précipité est identique à celui obtenu avec l'hydrate potassique.

C'est encore de l'hydrate sulfodialuminique que l'on obtient, lorsque l'on verse une solution d'aluminate alcalin dans une solution d'alun ou de sulfate d'aluminium, et que l'on s'arrête au moment de la neutralité exacte de la liqueur.

On sait que l'on obtient également un précipité de sous-sulfate aluminique, en chauffant à l'ébullition une solution d'alun ou de sulfate d'aluminium, à laquelle on a ajouté à froid un hydrate ou un carbonate alcalin, aussi longtemps que le précipité qui se forme se redissout par l'agitation. Ce précipité, lavé avec les précautions indiquées plus haut, s'est encore trouvé être de l'hydrate sulfodialuminique. Séché à 100°, il a donné, dans 100

Al^2O^3	48.91
SO^3	19.82

Enfin, le précipité produit par l'ébullition dans une solution d'acétate aluminique contenant des sulfates, c'est-à-dire dans une solution de « mordant rouge », a été examiné par différents expérimentateurs, notamment par Gay-Lussac (*Ann. de chimie,* 1re série, t. **74**, p. 96 ; et 2e série, t. **6**, p. 201), Daniel Kœchlin (*Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse,* t. **1**, p. 277) et Walter Crum (*Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, t. **25**, p. 317). Ce dernier chimiste a fait l'analyse du précipité séché à 37°, et il a obtenu des chiffres qui l'ont conduit à la formule (je transcris en notation atomique) :

$$2(Al^2O^3).SO^3.10.H^2O.$$

On voit qu'ici encore, le rapport entre l'acide sulfurique et l'alumine est celui de l'hydrate sulfodialuminique ; la différence dans l'eau s'explique par la température plus basse à laquelle a eu lieu la dessiccation du produit.

En résumé :

Le premier produit de la précipitation par une base, d'une dissolution de sulfate d'aluminium ou d'alun, est une combinaison contenant l'aluminium et le résidu sulfurique dans le rapport de $2.Al^2$ à SO^4, combinaison que j'ai nommée hydrate sulfodialuminique.

Cette même combinaison constitue le précipité qui se forme

lorsque l'on chauffe à l'ébullition une solution d'alun basique ou de sulfate d'aluminium basique ou, enfin, une solution de « mordant rouge ».

C'est la combinaison acétique de l'hydrate sulfodialuminique, l'acétate sulfodialuminique, qui constitue la partie essentielle du « mordant rouge ».

II. — *Carbonates.*

Je ne dirai que peu de chose sur ce sujet, auquel je n'ai touché que parce que j'en avais besoin pour arriver à établir les conclusions du paragraphe suivant, relatif aux hydrates.

Au cours de mes recherches, j'ai toutefois constaté un fait qui mérite d'être noté, et qui semble avoir échappé jusqu'ici à l'observation, circonstance qui contribuerait, dans une certaine mesure, à expliquer l'incertitude et le manque de concordance des travaux antérieurs ; je veux parler de l'influence qu'exerce la nature du sel aluminique employé, sur la composition du précipité formé. Le sous-carbonate qui prend naissance lorsque l'on précipite par le carbonate sodique une solution d'alun, de sulfate d'aluminium ou, en général, une solution aluminique contenant des sulfates, n'est pas le même que celui qui se forme par la précipitation d'un sel aluminique à acide monobasique, tel que, par exemple, le chlorure.

Si, dans une solution étendue et froide d'alun, on verse une solution de carbonate sodique, il se forme d'abord un précipité qui contient à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique. Pour obtenir un produit exempt d'acide sulfurique, il faut employer un grand excès de carbonate alcalin et laisser agir un certain temps. Voici comment j'ai opéré : 80 grammes d'alun potassique sont dissous dans 2 litres d'eau ; d'autre part, 54 grammes de carbonate sodique sec (le double de la quantité équivalente) sont dissous dans 1 litre d'eau ; lorsque les deux solutions sont entièrement refroidies, on verse peu à peu la seconde dans la première ; on laisse déposer vingt-quatre heures, puis on lave sur filtres, en ne mettant pas trop de précipité sur chaque filtre et se servant de la trompe. Généralement le produit ainsi préparé retient encore une trace d'acide sulfurique ; si l'on tient à l'en débarrasser, il faut le délayer encore une fois avec une solution étendue et froide de carbonate sodique, laisser agir un certain temps, puis recommencer les lavages sur filtres. Lorsque l'on est arrivé au point où l'eau de lavage, acidulée par HCl, ne précipite plus par $BaCl^2$, on constate que, pendant un certain temps encore, cette eau de

lavage donne un trouble par l'eau de baryte; la raison en est que le précipité retient encore un peu de carbonate alcalin, dont il est fort long de le débarrasser complètement. Finalement, on sèche, à l'air d'abord, puis dans le vide.

Corps blanc, pulvérulent, plus opaque que l'hydrate sulfodialuminique. Lorsqu'il a été bien lavé, il ne retient qu'une trace négligeable de carbonate alcalin, que l'on constate par la faible réaction alcaline du produit calciné et humecté d'un peu d'eau.

On a fait l'analyse de ce produit, en le chauffant dans un courant lent d'air sec et pur et pesant séparément l'alumine, l'eau et l'anhydride carbonique. Pour chasser les dernières traces d'eau, il faut toutefois vider finalement le contenu de la nacelle dans un creuset en platine et calciner encore sur la lampe à souffler; c'est ce qui fait que, dans les chiffres ci-dessous, l'eau est en partie par différence. On a trouvé pour 100 de matière séchée dans le vide :

Al^2O^3	57.52
H^2O	32.36
CO^2	10.12
	100.00

La formule

$$\begin{matrix} Al^2 \\ Al^2 \end{matrix}\left|\begin{matrix} (OH)^5 \\ CO_3 \quad .H^2O \\ (OH)^5 \end{matrix}\right.$$

exigerait :

Al^2O^3	57.30
H^2O	30.30
CO^2	12.40
	100.00

On peut admettre, semble-t-il, que ce sous-carbonate dérive de l'hydrate sulfodialuminique, par remplacement de l'acide sulfurique par l'acide carbonique, mais que, par suite de son peu de stabilité, il perd déjà de l'acide carbonique pendant sa préparation. Ce qui donne quelque probabilité à cette supposition, c'est qu'il ne se produit que par la précipitation des solutions aluminiques contenant des sulfates. Peut-être, en prenant quelques précautions de plus, pourrait-on arriver à obtenir un produit non décomposé; il y aurait lieu notamment d'essayer de former d'abord l'hydrate sulfodialuminique, pour ne le décomposer que subséquemment par le carbonate alcalin.

Le sous-carbonate aluminique dérivé du sulfate est facilement

soluble à froid, avec effervescence, dans les acides dilués, en donnant des sels normaux d'aluminium. Il se décompose au-dessous de 100°, en dégageant de l'eau et de l'anhydride carbonique.

La précipitation d'une solution froide de chlorure d'aluminium par une solution de carbonate alcalin, donne également lieu à la formation d'un sous-carbonate, mais, comme je l'ai dit plus haut, ce carbonate diffère de celui obtenu avec le sulfate. Le précipité est plus aisément débarrassé du chlore que celui obtenu avec le sulfate ne l'est de l'acide sulfurique ; cependant, il faut également employer un excès de carbonate alcalin et laisser digérer quelque temps. Les lavages sont fort longs et pénibles ; le produit retient obstinément du carbonate alcalin. Séché à l'air, il est en masses translucides, tandis que, comme on l'a vu, le carbonate dérivé du sulfate est blanc, pulvérulent ; comme ce dernier, il est facilement soluble à froid dans les acides dilués et se décompose au-dessous de 100°. Débarrassé, autant que faire se peut, du carbonate alcalin, il contient moins d'acide carbonique que le sous-carbonate dérivé du sulfate, mais je n'ai pas réussi à avoir entre les mains un produit assez pur pour qu'il soit utile de noter ici les chiffres de mes analyses.

Enfin, le précipité obtenu en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans une solution diluée et froide d'aluminate alcalin, est également un sous-carbonate ; je ne l'ai pas étudié de plus près.

En résumé, mes expériences confirment le fait déjà connu, que la précipitation à froid des sels d'aluminium par les carbonates alcalins, aussi bien que celle des aluminates alcalins par l'anhydride carbonique, donne toujours lieu à la formation de précipités contenant de l'acide carbonique. Dans aucun cas il ne se produit d'hydrate. C'est le fait que je tenais à bien établir et que j'aurai à rappeler au paragraphe suivant.

III. — *Hydrates.*

L'hydrate normal d'aluminium serait $Al^2(OH)^6$. Je n'ai pas réussi à isoler une substance présentant cette composition. De quelque manière que je m'y sois pris, j'ai toujours obtenu l'un des trois résultats suivants :

1° Le produit a bien quelques-unes des propriétés que l'on peut admettre *à priori* pour l'hydrate normal, notamment celle de se dissoudre à froid, facilement et complètement, dans les acides minéraux moyennement concentrés, en donnant des sels normaux

d'aluminium ; mais il retient de l'acide ou des acides, provenant des composés employés à sa préparation ;

2° Le produit ne retient pas d'acide, mais il n'est plus entièrement soluble à froid dans les acides ; de plus, il donne, à la calcination, un poids d'alumine plus élevé que celui qui correspond à l'hydrate normal ;

3° Le produit, tout en retenant de l'acide, n'est pas entièrement soluble dans les acides, et donne, à la calcination, un poids d'alumine trop élevé.

Examinons, en effet, les différents procédés par lesquels on peut se proposer d'obtenir un hydrate d'aluminium, et prenons d'abord le cas le plus simple, à savoir la précipitation d'une solution diluée (1) et froide de chlorure d'aluminium par une solution diluée d'ammoniaque. Si l'on n'ajoute de l'ammoniaque que jusqu'à la neutralité, ou en ne dépassant la neutralité que faiblement, on obtient un précipité dont le lavage devient de plus en plus difficile, au fur et à mesure que le sel ammoniac disparait. Cela provient de ce que ce précipité retient assez de chlore pour n'être complètement insoluble que dans l'eau chargée de sel ammoniac, tandis que, dans l'eau pure, il a une tendance à se redissoudre, avec formation d'une solution colloïdale (probablement celle obtenue par Graham), qui s'oppose à la filtration. Sauf la présence du chlore, dont on ne peut le débarrasser par les lavages, ce précipité parait bien être de l'hydrate normal ; il se dissout, du moins, facilement à froid dans les acides, en donnant des sels normaux d'aluminium.

Pour obtenir un produit exempt de chlore, il faut ajouter un grand excès d'ammoniaque, environ le double de la quantité nécessaire à la précipitation et abandonner quelques heures avant de filtrer. Généralement on trouve que, malgré cette précaution, le précipité a encore retenu du chlore ; il faut alors le redélayer avec de l'eau additionnée d'ammoniaque, laisser encore reposer quelques heures, puis filtrer et laver. Lorsqu'en opérant comme je viens de le dire, on a réussi à obtenir un hydrate exempt de chlore, et que l'on fait une calcination du produit séché à 100°, on trouve toujours un poids d'alumine plus élevé que celui qui correspond à l'hydrate normal ; de plus, si l'on répète ces déterminations, on obtient des nombres constants pour l'hydrate provenant d'une même prépara-

(1) Pour obtenir des précipités aluminiques bien divisés et se lavant bien, il est bon que la concentration des liqueurs ne dépasse pas l'équivalent de 8 à 10 d'Al^2O^3 dans 1000 de solution. Bien entendu que, pour la filtration et le lavage de ces précipités, l'emploi de la trompe s'impose.

tion, mais variables pour des produits provenant de préparations différentes. Ces chiffres varient ordinairement autour de 72 0/0 d'Al^2O^3, alors que la formule $Al^2(OH)^6$ exigerait 65,4 0/0.

Il semble donc que l'on a affaire à un mélange, il est facile de se rendre compte qu'il en est ainsi en effet. Une petite quantité du produit pulvérisé est délayée dans un grand excès d'acide chlorhydrique à 15 0/0 d'HCl; on observe qu'une partie seulement de la matière se dissout, le reste ne faisant que se gonfler. Au bout d'un instant, on verse le tout sur un filtre actionné par la trompe; la filtration se fait fort mal; cependant, en opérant sur peu de matière, on arrive à la séparer en un liquide parfaitement clair et en une matière gélatineuse qui reste sur le filtre. Le liquide clair est une solution de chlorure d'aluminium ordinaire, dans un grand excès d'acide chlorhydrique, ne se troublant pas par l'addition d'une solution de sulfate de soude. On laisse la matière restée sur le filtre s'essorer aussi complètement que possible, sous l'action de la trompe, mais sans la laver; puis on la délaie dans beaucoup d'eau; on la voit alors se dissoudre, en donnant une solution opalescente, colloïdale, précipitable par le sulfate de soude ou par l'acide sulfurique. Le produit examiné contient donc au moins deux hydrates différents, l'un, qui est probablement l'hydrate normal, se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique, en donnant une solution de chlorure d'aluminium ordinaire; l'autre se transforme dans les mêmes circonstances en une combinaison insoluble dans l'acide à 15 0/0, mais soluble dans l'eau faiblement acide, en donnant une solution colloïdale, précipitable par le sulfate de soude.

On pourrait objecter que la dessiccation à 100° a modifié les hydrates examinés; mais il n'en est rien, car si l'on délaie l'hydrate lavé mais non desséché, avec de l'acide chlorhydrique un peu plus concentré, de manière à ce que le mélange se trouve à peu près à la concentration de l'acide à 15 0/0, on voit les choses se passer exactement de la même façon.

Cette séparation peut se faire d'une manière plus complète en employant l'hydrate potassique. La matière non desséchée est délayée avec un excès d'une solution d'hydrate potassique, qui ne dissout à froid que l'hydrate normal et laisse l'hydrate colloïdal ou ne l'attaque du moins que lentement; le résidu insoluble est recueilli sur un filtre et lavé à fond; on constate alors qu'il se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique à 1 0/0 d'HCl, avec formation de la liqueur colloïdale, opalescente, précipitable par l'acide sulfurique, que j'ai signalée plus haut. Si c'est sur la matière desséchée et pulvérisée

que l'on fait agir l'hydrate potassique, il faut laisser digérer le mélange pendant quelques heures avant de filtrer.

Lorsqu'au lieu de précipiter à froid la solution de chlorure d'aluminium par l'ammoniaque, on opère à chaud, les résultats ne sont guère différents; dans le cas où l'ammoniaque n'a pas été ajoutée en excès, le précipité retient du chlore; dès que l'ammoniaque a été ajoutée en excès, il commence à se former des hydrates plus condensés, et cela en proportion d'autant plus élevée que l'ammoniaque a été employée en plus grand excès et que l'action de la chaleur a été plus prolongée. Si l'on soumet ensuite le produit aux méthodes de séparation qui ont été appliquées au produit préparé à froid, on constate de même la formation d'hydrate colloïdal.

L'action des hydrates potassique, sodique et barytique sur la solution de chlorure d'aluminium est la même que celle de l'ammoniaque, sauf la différence provenant de la plus grande solubilité de l'alumine dans un excès de précipitant; lorsqu'on ajoute l'hydrate alcalin en excès, mais en excès insuffisant pour tout redissoudre, il y a formation d'hydrates plus condensés.

La décomposition d'une solution d'aluminate alcalin par l'acide chlorhydrique donne les mêmes résultats que la décomposition d'une solution de chlorure d'aluminium par un hydrate alcalin; produit contenant du chlore, si la neutralité a été atteinte; formation d'hydrates à moins d'eau, si la liqueur est restée alcaline. Le résultat obtenu ne dépend que de l'état de saturation qui a été réalisé, de la durée plus ou moins prolongée du contact et de la température à laquelle on a opéré; si ces conditions ont été les mêmes, le résultat final sera identique, que l'on soit parti du chlorure d'aluminium décomposé par l'hydrate sodique, ou de l'aluminate sodique décomposé par l'acide chlorhydrique.

Dans le paragraphe précédent, j'ai parlé de la précipitation d'une solution de chlorure d'aluminium par un carbonate alcalin, et j'ai rappelé que, dans le cas où la précipitation a été faite à froid, le précipité contient toujours de l'acide carbonique. Ceci s'applique aux carbonates d'ammoniaque et de baryum, comme au carbonate sodique ou potassique. Si la précipitation se fait à chaud, ou si l'on soumet à l'action de la chaleur le carbonate aluminique déjà formé, l'acide carbonique est chassé, mais alors il y a toujours formation d'hydrates plus condensés.

Au point de vue des réactions que je viens de résumer, le chlorure d'aluminium peut être considéré comme le type des sels d'aluminium à acide monobasique. J'ai constaté que notamment les

réactions du nitrate d'aluminium sont entièrement parallèles à celles du chlorure.

Les réaction du sulfate d'aluminium ou de l'alun sont un peu différentes, par suite de la tendance beaucoup plus forte de l'acide sulfurique, à être entraîné dans les précipités qui prennent naissance. On a vu plus haut que le premier produit de l'action de l'hydrate potassique ou de l'ammoniaque sur une solution d'alun, est un sous-sulfate renfermant 1 résidu sulfurique pour 2 fois Al^2, l'hydrate sulfodialuminique, corps qui n'est pas très stable et qui perd facilement de l'acide sulfurique, mais qui résiste fortement à une décomposition complète. De fait en partant de l'alun ou du sulfate d'aluminium, ou en général d'une solution aluminique contenant des sulfates, il est beaucoup plus malaisé d'obtenir un précipité exempt d'acide sulfurique qu'il ne l'est d'obtenir un produit exempt de chlore, en partant du chlorure d'aluminium; il faut faire intervenir des milieux plus fortement alcalins, laisser agir un temps plus prolongé, élever la température. Étant donné ce que j'ai dit plus haut, en parlant des réactions du chlorure d'aluminium, on conçoit que les précipités obtenus dans ces conditions auront une composition s'écartant plus encore de celle de l'hydrate normal et qu'ils contiendront toujours beaucoup d'hydrates plus condensés. Cette prévision est confirmée par l'expérience.

Ici encore, il est indifférent, au point de vue du résultat obtenu, de décomposr du sulfate d'aluminium par une base ou de décomposer un aluminate alcalin par l'acide sulfurique, ou du moins le résultat ne dépend que des conditions de température et de durée des actions réciproques et de l'état d'équilibre alcalimétrique du mélange.

Pour terminer cet aperçu de la nature des divers précipités aluminiques, je dirai un mot du précipité sous la forme duquel on sépare l'alumine dans les analyses quantitatives. Ce précipité rentre toujours dans le dernier des trois cas énumérés au début de ce paragraphe. En effet, que l'alumine se soit trouvée en solution acide et qu'on l'ait précipitée par un excès d'ammoniaque en présence de sel ammoniac, ou qu'elle se soit trouvée en solution alcaline et qu'on l'ait précipitée par un excès de sel ammoniac, le précipité contiendra toujours beaucoup d'hydrate colloïdal, puisqu'il a été chauffé pendant quelque temps en présence d'ammoniaque en excès; mais, d'autre part, comme on a chauffé jusqu'à disparition de la majeure partie de cette ammoniaque, le précipité a fixé de l'acide, de l'acide chlorhydrique, s'il n'y avait que des chlorures en présence, de l'acide sulfurique, s'il y avait des sulfates dans la

liqueur. C'est pour cette raison que, dans le premier cas, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de sulfates dans la liqueur, il faut éviter de chauffer jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale; car vers la fin, c'est l'alumine elle-même qui, en fixant de l'acide chlorhydrique, déplace de l'ammoniaque, et il peut arriver alors qu'au moment où les lavages tirent à leur fin, le précipité tende à se redissoudre à l'état de solution colloïdale, entravant la filtration et pouvant donner lieu à des pertes.

IV. — *Hydrates colloïdaux.*

J'ai montré dans le paragraphe précédent, que chaque fois que l'on cherche à isoler l'hydrate aluminique normal, il se forme en même temps un ou plusieurs hydrates contenant moins d'eau que l'hydrate normal et caractérisés par la propriété de donner avec l'acide chlorhydrique dilué, des solutions colloïdales. Ces hydrates paraissent se former en quantité d'autant plus grande, qu'en vue de déplacer l'acide du sel aluminique, on a dû employer un plus grand excès de précipitant alcalin, en prolonger l'action et élever la température. On pouvait donc prévoir qu'en accentuant suffisamment ces conditions, on obtiendrait facilement un produit ne contenant plus d'hydrate normal. L'expérience confirme cette prévision; mais il n'en est pas moins assez difficile d'arriver à un produit de composition constante. Il semble, en effet, exister plusieurs de ces hydrates, formés par condensations successives d'un nombre de plus en plus grand de molécules d'hydrate normal, chaque condensation étant accompagnée d'une nouvelle élimination d'eau. Or, l'on conçoit que, s'il en est ainsi, il est malaisé d'arrêter la condensation à un point précis; on comprend aussi que, étant donné la nature de ces produits, l'on ne peut guère songer à les séparer après coup.

Voici le procédé par lequel j'ai obtenu, avec une composition assez constante, l'hydrate qui paraît être le premier terme de la série.

Préparation de l'hydrate trialuminique. — On commence par préparer un aluminate alcalin en saturant d'alumine une quantité d'hydrate alcalin valant environ 64 grammes de KOH (on sait que les hydrates potassique et sodique « purs » du commerce contiennent toujours beaucoup d'eau; leur titre varie ordinairement entre 74 et 79 0/0). Pour préparer cet aluminate, je me suis servi de l' « hydrate d'alumine » commercial, livré par les fabriques allemandes, valant environ 60 0/0 de Al^2O^3. On dissout dans 150 grammes d'eau

la quantité d'hydrate alcalin indiquée ci-dessus, et l'on chauffe avec 75 grammes d'hydrate d'alumine commercial; après complète dissolution de l'alumine, on étend à 2 litres, on laisse déposer pendant vingt-quatre heures et l'on filtre.

On dissout alors 180 grammes d'alun potassique dans 2 litres d'eau et l'on maintient la dissolution à l'ébullition. On a également chauffé à l'ébullition la solution d'aluminate préparée la veille et l'on en ajoute peu à peu à la solution d'alun, en maintenant constamment l'ébullition et vérifiant souvent au papier de tournesol l'état de saturation du mélange. On arrête l'addition d'aluminate au moment où le mélange présente une très faible réaction alcaline (une goutte déposée sur un papier de nuance lilas, virant au violet, mais non encore au bleu franc). Avec les proportions indiquées, il doit rester de l'aluminate non employé. On ajoute alors la solution, dans un peu d'eau, de 40 grammes de carbonate sodique sec (ou son équivalent en sel cristallisé), et l'on fait bouillir le tout encore pendant une demi-heure en remplaçant l'eau qui s'évapore.

Bien entendu que l'on s'est assuré préalablement que l'alun employé est bien de l'alun potassique et qu'il ne contient pas d'ammoniaque, laquelle en se dégageant pendant l'ébullition, fausserait l'état alcalimétrique du mélange. Au lieu d'alun potassique, l'on peut employer son équivalent en sulfate aluminique. Quand à l'aluminate, il peut être préparé par n'importe quel procédé différent de celui que j'ai indiqué, pourvu que le produit ne contienne pas un plus grand excès d'hydrate alcalin, qu'il ne soit pas trop carbonaté, et que l'on en ait une quantité suffisante pour que, par le mélange avec la solution d'alun, l'on puisse atteindre le point de saturation voulu.

Après une demi-heure d'ébullition avec le carbonate sodique, on verse le mélange bouillant sur des filtres. La liqueur filtrée précipite franchement par le chlorhydrate d'ammoniaque; elle contient en effet de l'aluminate, formé par la réaction à la température de l'ébullition, de l'hydrate aluminique sur le carbonate alcalin. On lave jusqu'à disparition complète, ou presque complète, des sulfates, dans l'eau de lavage, et l'on sèche à 100°. Le produit se présente en morceaux blancs, translucides, happant fortement à la langue. Il contient toujours encore un peu d'acide sulfurique, dont il faut le débarrasser. A cet effet, sans le pulvériser, on le recouvre avec de l'eau; il se délite alors en petits éclats, en faisant entendre un crépitement particulier; dans cet état, il est facile à laver. On ajoute un peu d'ammoniaque et on laisse digérer douze heures.

Enfin on lave par décantation, jusqu'à disparition des dernières traces de sulfate, et on sèche à 100°.

Composition. — J'ai répété cette préparation un grand nombre de fois, et chaque fois, j'ai déterminé par calcination, la composition du produit séché à 100°. Si l'on s'est conformé exactement aux indications qui précèdent, le résultat s'écarte peu de 77.27 0/0 de Al^2O^3. (Obtenu 77.33, 77.29, 77.38, 77.46, 77.40 ; comme on voit, toujours un peu trop). Le chiffre 77.27 est calculé pour un hydrate $Al^6O^{14}H^{10}$. qui serait formé par condensation de 3 molécules d'hydrate normal, avec élimination de 4 molécules d'eau.

Si, pour simplifier la notation, nous représentons le groupement Al^2, par deux croix accolées, les deux points d'intersection figurant les deux atomes d'aluminium avec leurs quatre valences, et que nous admettions une fois pour toutes, que les branches restées libres portent des OH, le signe

```
     |
  ---|---
     |
  ---|---
     |
```

représentera l'hydrate normal, c'est-à-dire

```
        OH
        |
  HO—— Al ——OH
        |          = Al²(OH)⁶.
  HO—— Al ——OH
        |
        OH
```

L'hydrate dont je viens de décrire la préparation pourrait être alors

```
     |         |         |
  ---|-- O ----|-- O ----|---
     |         |         |      = Al⁶O¹⁴H¹⁰;
  ---|-- O ----|-- O ----|---
     |         |         |
```

ce serait l'*hydrate trialuminique*. (Peut-être serait-il préférable de dire « métatrialuminique », réservant la désignation sans préfixe, pour les combinaisons formées avec élimination d'une seule molécule d'eau par molécule d'hydrate normal venant s'ajouter, comme l'est par exemple l'hydrate sulfodialuminique décrit plus haut.)

Bien entendu que je ne donne la figure ci-dessus, que comme

un moyen commode de se rappeler la composition de l'hydrate trialuminique, et que je ne prétends nullement représenter sa constitution; il saute aux yeux que le groupement pourrait être conçu de bien des manières différentes.

La formule $Al^6O^{14}H^{10}$ est dédoublable, et l'hydrate trialuminique pourrait par conséquent s'écrire par Al trivalent; mais comme on va le voir, la composition du chlorure n'est compatible qu'avec le poids moléculaire que j'ai admis.

Propriétés. — Préparé comme je viens de l'indiquer, l'hydrate trialuminique est en petits grumeaux blancs, translucides, happant à la langue. Il est très hygrométrique; abandonné à l'air, le produit pulvérisé et séché à 100° peut attirer en quelques heures jusqu'à 10 et 12 0/0 d'eau. Dans ce qui va suivre, il s'agit naturellement toujours d'un produit pulvérisé et parfaitement sec.

A froid, les acides minéraux concentrés ne le dissolvent pas, il ne fait que s'y gonfler, en donnant une masse semblable à de l'empois. A chaud, l'attaque se fait peu à peu, plus rapidement avec l'acide sulfurique qu'avec l'acide chlorhydrique; le produit est un sel normal d'aluminium. Une solution d'hydrate potassique est également presque sans action à froid sur l'hydrate trialuminique; à chaud elle le dissout peu à peu, en donnant de l'aluminate.

Chlorure. — La propriété intéressante et caractéristique de l'hydrate trialuminique est sa facile solubilité à froid dans 1 molécule d'acide chlorhydrique dilué. On emploie l'acide chlorhydrique le mieux à la concentration de 1 0/0 (1 de HCl dans 100 de liquide); le poids moléculaire de $Al^6O^{14}H^{10}$ étant 396, il faut 9.22 de cet acide à 1 0/0, pour dissoudre 1 d'hydrate. Si ce dernier a été pulvérisé, la dissolution est complète en quelques minutes. A cette concentration, la solution forme un liquide visqueux, opalescent, mais parfaitement homogène; abandonnée à elle-même, cette solution se prend au bout de quelque temps en une sorte de gelée, assez consistante pour que l'on puisse renverser le vase qui la contient; mais il suffit alors de l'agiter pour lui rendre sa liquidité. Les solutions plus étendues ne présentent plus cette propriété et restent liquides, même par un repos prolongé; la solution à 2 0/0 d'hydrate est un liquide opalescent, acide au papier, d'une saveur astringente particulière, formant un coagulum avec la salive, que l'on peut conserver indéfiniment sans modification aucune. Elle passe assez bien au travers des filtres.

La solution de chlorure trialuminique est précipitée par un grand nombre de substances; on peut classer ces précipitants en trois catégories. En premier lieu, toutes les solutions salines concentrées

et tous les acides à l'état concentré, dans lesquels le chlorure trialuminique est insoluble; tels sont le sel ammoniac, le chlorure d'aluminium, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique. etc.; dans ce cas il suffit d'étendre de beaucoup d'eau pour qu'il y ait redissolution. La deuxième classe de précipitants comprend les alcalis et les carbonates alcalins, qui décomposent le chlorure et reprécipitent l'hydrate; la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans le chlorure trialuminique étant petite, l'on conçoit que ces précipitations se produisent déjà par l'addition d'une faible quantité de précipitant. Les hydrates alcalins rentrent dans cette catégorie, et peuvent être ajoutés en excès, car, comme je l'ai dit plus haut, ils ne redissolvent pas à froid l'hydrate trialuminique. Enfin la troisième catégorie de précipitants comprend ceux qui forment avec l'hydrate trialuminique des combinaisons insolubles; un grand nombre de substances sont dans ce cas, notamment l'acide sulfurique et les sulfates solubles; il suffit de l'addition de fort peu d'acide sulfurique ou de sulfate de sodium, pour précipiter une quantité relativement grande de chlorure trialuminique.

Dans toutes ces précipitations, l'on constate un phénomène assez particulier, à savoir qu'une certaine quantité d'alumine a repassé à l'état de sel normal, que l'on retrouve dans la liqueur : si l'on a précipité par l'acide sulfurique ou par le sulfate de sodium, la liqueur séparée du précipité contient de l'alumine précipitable par le carbonate d'ammoniaque; si l'on a précipité par un hydrate alcalin, elle contient de l'aluminate.

Pour s'expliquer ce fait, on serait tenté d'admettre que l'hydrate normal préexistait dans l'hydrate trialuminique, avant sa dissolution dans HCl, ou que du moins le chlorure d'aluminium normal avait pris naissance au moment de la dissolution; mais il ne semble pas qu'il en soit ainsi. En effet, l'hydrate précipité par la potasse de la solution de son chlorure, a toutes les propriétés de l'hydrate trialuminique primitif; lavé à fond et séché à 100°, il donne à la calcination le même poids d'alumine (ou du moins un poids de très peu supérieur, je dirai plus loin pourquoi). Si on le redissout à nouveau dans 9,22 parties d'acide chlorhydrique à 1 0/0, et que l'on précipite encore une fois la solution par un excès d'hydrate potassique, on a comme la première fois, un précipité identique à la matière primitive, et une liqueur contenant de l'aluminate. Et l'on peut répéter ces opérations aussi longtemps que le permet la quantité d'hydrate, laquelle diminue à chaque fois, mais conserve jusqu'à la fin sa composition et ses propriétés primitives. D'autre part, l'on ne peut guère admettre que le chlorure d'aluminium

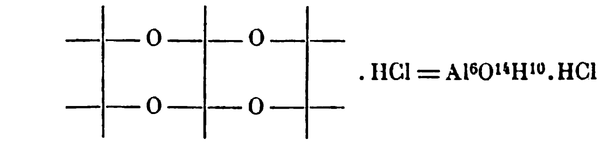
normal a pris naissance au moment où l'on a dissout l'hydrate dans l'acide chlorhydrique, et que la dissolution obtenue n'est qu'une solution de l'hydrate dans le chlorure d'aluminium formé ; car une solution de chlorure d'aluminium normal est sans action sur l'hydrate trialuminique ; et puis, comme je l'ai dit plus haut, la quantité de HCl nécessaire pour dissoudre l'hydrate trialuminique, correspond exactement à 1 molécule d'acide pour 1 molécule d'hydrate.

Il semble donc que ce qui existe dans notre solution est bien une combinaison homogène ; mais une combinaison caractérisée par un état d'équilibre fort instable.

Lorsque l'on évapore à sec la solution de chlorure trialuminique, on obtient une masse gommeuse, incolore et transparente, qui se dissout facilement dans l'eau, en reproduisant la solution primitive. Par la dessiccation à 100°, ce corps perd un peu d'acide chlorhydrique, tout en restant parfaitement soluble dans l'eau. Le produit séché à 100° a donné, dans 100 :

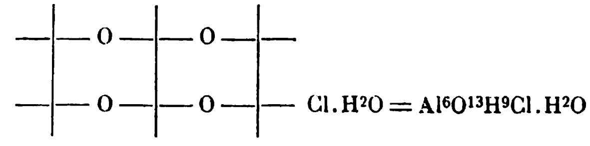
Al^2O^3	70.20
Cl	7.70

La formule



$.HCl = Al^6O^{14}H^{10}.HCl$

ou



$Cl.H^2O = Al^6O^{13}H^9Cl.H^2O$

exigerait

Al^2O^3	70.75
Cl	8.21

Comme je viens de le dire, il y a départ d'un peu d'acide chlorhydrique pendant la dessiccation.

Dialyse du chlorure. — Lorsque l'on traite la solution de chlorure trialuminique dans le dialyseur, on trouve au début, dans le liquide extérieur, du chlorure d'aluminium normal ; il ne passe pas d'alumine précipitable par le sulfate de soude. Puis, après avoir renouvelé plusieurs fois le liquide extérieur, il arrive un moment

où l'on ne peut plus y déceler d'alumine, mais où la réaction d'acide chlorhydrique persiste encore ; finalement celle-ci disparaît à son tour. L'on constate alors que la solution colloïdale restée sur le dialyseur (bien entendu que l'on a dû chasser plusieurs fois, par évaporation, l'excès d'eau qui venait la diluer) retient toujours de l'acide chlorhydrique ; la présence de cet acide est plus ou moins masquée dans le milieu colloïdal, et il arrive que le nitrate d'argent ne donne pas un précipité bien sensible ; mais il suffit de précipiter d'abord l'alumine pour obtenir franchement la réaction dans la liqueur filtrée.

Si l'on précipite par l'ammoniaque la liqueur restée sur le dialyseur, qu'on lave et qu'on sèche le précipité, on obtient une matière identique à l'hydrate trialuminique primitif ; à la calcination, elle a donné 77,35 0/0 d'alumine.

Si, au lieu de précipiter la liqueur restée sur le dialyseur, on l'évapore à sec au bain-marie, on obtient une masse transparente, contenant du chlore, insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique à 1 0/0, en reproduisant le chlorure trialuminique primitif avec toutes ses propriétés.

En résumé, on voit qu'en la soumettant à la dialyse, on peut arriver à obtenir une solution d'hydrate trialuminique contenant moins d'acide chlorhydrique que la quantité primitivement nécessaire pour dissoudre cet hydrate ; dans cette solution, l'acide chlorhydrique restant est plus ou moins masqué et ne précipite pas immédiatement par le nitrate d'argent. Mais je n'ai pas réussi à obtenir une solution entièrement débarrassée d'acide et qui aurait contenu un « hydrate aluminique soluble ».

La séparation d'un sel normal d'aluminium dans le début de la dialyse doit évidemment être rapprochée du phénomène analogue observé dans le cas de la précipitation.

Azotate. — L'azotate trialuminique est absolument semblable au chlorure. Si l'on prépare une solution d'acide azotique équivalente à l'acide chlorhydrique à 1 0/0, c'est-à-dire contenant 1,726 de AzO^3H dans 100 de liquide, on constate qu'il en faut aussi 9,22 pour dissoudre 1 d'hydrate. La solution a les mêmes propriétés que celles du chlorure. Évaporée à sec, elle donne une masse gommeuse, incolore et transparente, soluble dans l'eau, en tout semblable au chlorure. Séchée à 100°, cette substance a donné à la calcination 66,86 0/0 d'alumine. En calculant pour une formule semblable à celle admise pour le chlorure, on trouve 66,66. Je n'ai pas déterminé l'acide azotique.

Acétate. — La dissolution de l'hydrate trialuminique dans l'acide acétique se fait plus difficilement que celle dans les acides chlorhydrique et azotique. Il faut employer un excès d'acide. On arrose 1 partie d'hydrate avec 2 parties d'acide acétique à 10 0/0, et on abandonne le mélange pendant quelques heures ; lorsqu'il s'est transformé en une masse homogène, on dessèche au bain-marie pour chasser l'excès d'acide, puis on redissout le résidu dans l'eau chaude. Liqueur opalescente, d'un caractère plus franchement colloïdal que les solutions de chlorure et d'azotate ; elle ne passe guère à travers les filtres et donne par l'agitation une mousse persistante. Évaporée à sec, elle laisse une masse blanche, translucide, soluble dans l'eau, mais moins facilement que le chlorure et l'azotate qui, après dessiccation à 100°, donne à la calcination (en ayant soin d'arroser d'abord de nitrate d'ammoniaque pour éviter la formation de charbon) 74,93 0/0 d'alumine. Je n'ai pas déterminé l'acide acétique. Mais on voit par le chiffre élevé trouvé pour l'alumine, que la composition de ce corps est différente de celle du chlorure et de l'azotate.

Sulfate. — On a vu que l'acide sulfurique et les sulfates solubles précipitent les solutions d'hydrate trialuminique. Le précipité contient de l'acide sulfurique ; mais au lavage, il se décompose peu à peu, cédant à l'eau de lavage de l'acide sulfurique et de l'alumine ordinaire. Je n'ai donc pu en faire une analyse concluante. Traité par un excès d'hydrate alcalin, il reproduit l'hydrate trialuminique primitif.

Hydrates supérieurs. — Dans le procédé indiqué pour la préparation de l'hydrate trialuminique, on a cherché à éviter autant que possible qu'au moment de sa formation, l'hydrate se trouve en présence d'un excès d'hydrate alcalin ou, ce qui revient au même, d'aluminate alcalin. Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, il semble, en effet, exister des hydrates formés par condensation d'un plus grand nombre de molécules d'hydrate normal, et leur formation est favorisée par les conditions que je viens de rappeler. De fait, dans la préparation de l'hydrate trialuminique, l'on ne peut éviter que, vers la fin de l'opération, il ne se forme un peu d'aluminate, par la réaction, à la température de l'ébullition, de l'hydrate aluminique sur le carbonate sodique ; et c'est à cette circonstance que j'attribue le chiffre toujours un peu trop élevé trouvé pour l'alumine. C'est de la même manière aussi que je m'explique que l'hydrate trialuminique, précipité de son chlorure par un excès d'hydrate potassique, donne généralement un pour cent d'alumine un peu plus élevé qu'avant cette opération.

Si, comme je l'ai fait plus haut, l'on représente l'hydrate trialuminique par

$$\begin{array}{c} -|-O-|-O-|- \\ \;\;|\qquad\;\;|\qquad\;\;| \\ -|-O-|-O-|- \end{array} = Al^6O^{14}H^{10},$$

donnant à la calcination 77,27 0/0 d'alumine, on peut admettre une série de termes plus élevés, différant chaque fois par $Al^2O^4H^2$ en plus. Le premier serait l'hydrate tétraluminique

$$\begin{array}{c} -|-O-|-O-|-O-|- \\ \;\;|\qquad\;\;|\qquad\;\;|\qquad\;\;| \\ -|-O-|-O-|-O-|- \end{array} = Al^8O^{18}H^{12},$$

donnant 79,08 0/0 d'alumine. Puis viendrait

$$\begin{array}{c} -|-O-|-O-|-O-|-O-|- \\ \;\;|\qquad\;\;|\qquad\;\;|\qquad\;\;|\qquad\;\;| \\ -|-O-|-O-|-O-|-O-|- \end{array} = Al^{10}O^{22}H^{14},$$

l'hydrate pentaluminique, donnant 80,2 0/0 d'alumine. Et ainsi de suite, en se rapprochant d'une limite ne pouvant être atteinte, et qui serait la différence même $Al^2O^4H^2$, correspondant à 85 0/0 d'alumine.

En fait, lorsque l'on précipite, à la température de l'ébullition, une solution d'alun par une quantité d'hydrate potassique dépassant de 8 à 10 0/0 celle nécessaire à la saturation de tout l'acide sulfurique (6 mol.), et que l'on maintient l'ébullition pendant un certain temps, en présence de l'aluminate formé, on obtient des hydrates donnant à la calcination jusqu'à 79,6 et 79,8 0/0 d'alumine. Les propriétés de ces hydrates sont très semblables à celles de l'hydrate trialuminique ; ils semblent exiger pour leur dissolution moins de HCl que celui-ci, ainsi que permet de le prévoir leur poids moléculaire plus élevé ; il y aurait à les étudier encore de plus près, notamment à ce dernier point de vue.

Ces mêmes hydrates plus condensés, ou du moins leurs combinaisons acides, prennent naissance lorsque l'on chauffe pendant quelque temps à 150°, en tubes scellés, des solutions de chlorure ou d'acétate trialuminique. On a opéré sur des solutions de chlorure et d'acétate, contenant respectivement 4 et 5 0/0 de sel sec

(des solutions plus concentrées deviennent trop visqueuses après la chauffe), et on les a chauffées pendant quatre heures à 150°. Les deux solutions se sont épaissies ; leur acidité paraissait avoir augmenté. Après les avoir fortement étendues, on les a précipitées par un excès d'hydrate potassique ; les précipités lavés à fond et séchés à 100° ont donné à la calcination 80,36 0/0 d'alumine pour celui provenant de l'acétate, et 79,53 0/0 d'alumine pour celui provenant du chlorure. Ils ont des propriétés très semblables à celles de l'hydrate trialuminique, mais donnent des solutions plus visqueuses, d'un caractère plus franchement colloïdal. Cette étude demanderait à être poursuivie.

Hydrate soluble de Walter Crum. — On a sans doute remarqué dans ce qui précède la grande analogie de propriétés qui apparaît entre les solutions colloïdales que j'ai obtenues et l'une des deux « alumines solubles » qui ont été décrites précédemment par d'autres chimistes. Je n'entends pas parler de l' « hydrate soluble » de Graham, lequel est sans doute très rapproché de l'hydrate normal, puisque les acides le dissolvent immédiatement à l'état de sels normaux. Les solutions de Graham étaient-elles réellement débarrassées des dernières traces d'acide ? C'est un point sur lequel je ne me permettrai pas de me prononcer, n'ayant pas répété ses expériences.

C'est la solution obtenue par Walter Crum qui présente une grande analogie avec les miennes. On sait que Crum l'a obtenue en chauffant pendant longtemps, à une température voisine de l'ébullition, une solution diluée d'acétate d'aluminium. Il avait préparé cette solution par un procédé détourné et fort long, par lequel il semble s'être proposé surtout d'obtenir une solution ne contenant pas d'acide acétique en excès, c'est-à-dire ne contenant que le sel $Al^2(C^2H^3O^2)^4(OH)^2$. On se procure cette solution beaucoup plus simplement en décomposant 1 molécule de sulfate d'aluminium par 2 molécules d'acétate de baryum et 1 molécule d'hydrate de baryum. On dissout, par exemple, 50 grammes de sulfate d'aluminium cristallisé dans 1 litre d'eau, et dans cette solution tiède on dissout ensemble 41 grammes d'acétate de baryum cristallisé et 24 grammes d'hydrate de baryum cristallisé ; on filtre et, s'il y a lieu, on corrige, soit avec du sulfate d'aluminium, soit avec le mélange dans les proportions indiquées d'acétate et d'hydrate de baryum (ici, comme dans beaucoup de cas analogues, le maximum de pureté que l'on peut atteindre correspond à un point où la liqueur donne encore un trouble léger par une nouvelle addition de chacun des deux précipitants, c'est-à-dire, dans le cas particulier,

par une nouvelle addition de sulfate d'aluminium aussi bien que de sels de baryum). On met cette liqueur à la concentration indiquée par Crum, à savoir environ 5 d'Al^2O^3 dans 1000 de liqueur, et on chauffe dans des fioles, à l'ébullition ou à une température voisine ; il n'y a pas d'inconvénient, en vue d'activer la transformation, à chauffer à feu nu et à faire bouillir légèrement. Au bout de peu de temps, le liquide devient opalescent et commence à précipiter par le sulfate de soude. Au bout de vingt-quatre heures de chauffe, la quantité d'acétate colloïdal formé est déjà considérable, mais il reste aussi de l'acétate normal. On a séparé l'hydrate colloïdal en le précipitant par un excès de KOH, on l'a lavé à fond et séché à 100°. Il a donné à la calcination 76,96 0/0 de Al^2O^3 et avait, du reste, toutes les propriétés de l'hydrate trialuminique, solubilité dans l'acide chlorhydrique à 1 0/0, etc.

On voit que je n'ai pas suivi tout à fait les indications de Walter Crum, lequel a chauffé ses ballons *pendant plusieurs jours*, et dit être arrivé ainsi à faire passer *toute* son alumine à l'état colloïdal. Par contre, j'ai trouvé qu'en chauffant à 150°, en tubes scellés, la transformation est complète en quelques heures; seulement ici, comme dans la chauffe relatée plus haut des solutions trialuminiques, ce sont des hydrates supérieurs qui prennent naissance. Il n'y a pas d'inconvénient à employer dans ce cas une solution d'acétate d'aluminium plus concentrée, à savoir à 18.5 de Al^2O^3 dans 1000 (plus concentrée encore, elle s'épaissit trop dans les tubes). On remplit les tubes avec cette solution, et on les chauffe pendant quatre heures à 150°. Après la chauffe, les tubes contiennent un liquide sirupeux, opalescent, ne filtrant pas, et qui a toutes les propriétés des solutions aluminiques colloïdales, précipitation par l'acide sulfurique, etc. J'ai essayé, suivant les indications de Crum, de le débarrasser de l'acide acétique, en le faisant bouillir pendant longtemps, après l'avoir fortement dilué, mais je n'y ai pas réussi; la liqueur a toujours conservé une réaction acide au papier, et l'on a toujours pu y déceler la présence d'acide acétique. Si l'on évapore cette solution à sec, on obtient un résidu insoluble dans l'eau, et qui retient lui-même de l'acide acétique, décelable par la réaction de la formation d'éther acétique.

Rapprochant de ces faits, celui relaté plus haut, de l'impossibilité d'enlever par la dialyse tout l'acide chlorhydrique à une solution de chlorure trialuminique, je crois devoir élever quelques doutes relativement à l'existence de l'*hydrate aluminique soluble* de Walter Crum. Il me semble probable que, dans les solutions qu'il a obte-

nues, tout comme dans les miennes, l'hydrate colloïdal était maintenu en dissolution par une quantité d'acide, pouvant devenir très faible, mais toujours appréciable et nécessaire.

La solution colloïdale obtenue en chauffant l'acétate d'aluminium à 150° est complètement précipitée par l'hydrate potassique, ainsi que par l'acide sulfurique ; il ne reste pas d'alumine dans la liqueur. Une partie de cette solution a été précipitée par l'ammoniaque ; le précipité, lavé et séché à 100°, a donné à la calcination 79.57 0/0 de Al^2O^3 ; il se placerait donc entre les hydrates tétra- et pentalumique.

Réactions avec les fibres textiles et avec les matières colorantes. — Les divers hydrates colloïdaux que j'ai obtenus, ne semblent pas pouvoir jouer le rôle de mordants. Un échantillon de calicot, imprégné d'acétate trialuminique et traité suivant les méthodes usitées dans les fabriques d'indiennes pour la fixation du mordant d'alumine, ne paraît fixer de l'alumine que d'une manière fort imparfaite. Teint ensuite en alizarine, il donne un rose pâle, terne et râpé, ne ressemblant en rien au rouge d'alizarine. Par teinture en campêche, l'on n'obtient de même qu'un gris violacé sale.

Lorsque l'on veut faire les réactions des solutions aluminiques avec la décoction de campêche, il faut avoir soin de comparer des solutions qui ne contiennent pas d'excès d'acide. En se plaçant dans ces conditions, on a les réactions suivantes :

Acétate d'aluminium normal : coloration violet rouge, vif et chaud, la liqueur reste claire.

Acétate trialuminique : coloration gris rougeâtre sale, la liqueur se trouble.

Acétate obtenu par la chauffe à 150° de l'acétate normal et débarrassé par une ébullition prolongée, de l'excès d'acide acétique, reste coloré en pelure d'oignon.

On connaît depuis longtemps, dans les fabriques d'indiennes, l'action pernicieuse qu'exercent sur le mordant d'alumine déjà fixé, mais non encore coloré, les bains alcalins, même incapables de dissoudre l'alumine, tels que, par exemple, un lait de chaux, et celle non moins dégradante de la vapeur d'eau à 100°, agissant d'une manière prolongée. Or, si l'on veut bien se rappeler tout ce qui précède, on reconnaît que ces conditions destructives du mordant d'alumine sont précisément celles qui sont favorables à la formation de l'hydrate trialuminique et des hydrates plus condensés ; il paraît donc probable que la dégradation du mordant

d'alumine observée dans les cas auxquels je viens de faire allusion, est due à la formation de ces hydrates qui, comme on vient de le voir, sont incapables de jouer le rôle de mordants.

N° 11. — Recherches sur les azotates mercuriques; par M. Raoul VARET.

On ne possède aucune donnée thermochimique précise relative aux azotates mercuriques. Aussi ai-je fait de ces sels une étude parallèle à celle que j'ai effectuée sur les sulfates de mercure.

I. — *Azotate neutre de mercure* $Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$.

Préparation. — J'ai obtenu le sel qui a servi à mes déterminations en attaquant le mercure par de l'acide nitrique concentré et faisant bouillir avec un excès d'acide jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs nitreuses. La liqueur d'abord concentrée doucement à l'aide de la chaleur est abandonnée sur de la chaux vive. Au bout de quelques jours, il se dépose de magnifiques cristaux transparents que l'on met à essorer sur des plaques de porcelaine. On les abandonne ensuite, à l'abri de la lumière, sous une cloche contenant de la chaux vive. De temps en temps, on fait un prélèvement que l'on soumet à l'analyse. Ce n'est qu'au bout de six semaines que j'ai obtenu un produit non altéré et répondant à la formule indiquée par Millon :

$$Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O.$$

Voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Hg	59.70	60.06
AzO^3	37.04	37.23

C'est un corps extrêmement hygroscopique.

Données thermochimiques. — A. J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide azotique ; j'ai trouvé que

	Cal
$4AzO^3H(1^{mol}=1^{lit})+Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. absorbe vers 16°..	— 0,71
$4AzO^3H(1^{mol}=1^{lit})+2Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. absorbe vers 16°.	— 1,42

B. J'ai déterminé la chaleur de formation de l'azotate de mercure solide à partir de l'acide nitrique étendu et de l'oxyde de mercure précipité par la méthode rigoureuse des doubles décompositions réciproques qui conduit en outre à des notions intéressantes sur

les déplacements réciproques entre les acides azotique, chlorhydrique et cyanhydrique combinés au mercure

		Cal
1	$Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. + 2HCl étendu dégage vers 16°	+11,70
	$2AzO^3H$ ét. + $HgCl^2$ étendu dégage vers 16°	0,09

On a, d'ailleurs, d'après M. Berthelot :

HgO précip. + 2HCl ét. = $HgCl^2$ diss. + H^2O liq. dég. vers 16° .. +18,90 Cal

D'où l'on tire :

HgO précip. + $2AzO^3H$ ét. = $Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. + ${}^1/_2H^2O$ liq. dég .... + 7,29 Cal

D'autres expériences faites vers 14° et sur un échantillon différent d'azotate de mercure m'ont donné pour la dissolution de ce sel dans l'acide chlorhydrique étendu la valeur $12^{Cal},0$.

		Cal
2	$Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. + 2HCy ét. dégage vers 15°	+24,40
	$2AzO^3H$ ét. + $HgCy^2$ étendu dégage vers 15°	0,85

On a, d'après M. Berthelot :

HgO précip. + 2HCy ét. = $HgCy^2$ diss. + H^2O liq. dég. vers 15°. +31,00 Cal

D'où l'on conclut :

		Cal
	HgO précip. + $2AzO^3H$ ét. = $Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. + H^2O liq. dég.	+ 7,45
3	$Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. + 2NaCl ét. dégage vers 15°	+11,30
	$2Na(AzO^3)$ ét. + $HgCl^2$ étendu absorbe vers 15°	— 0,35

d'où l'on conclut, d'après les chaleurs de formation du chlorure et de l'azotate de sodium qui sont égales et celle du chlorure de mercure, $7^{Cal},35$. La moyenne générale est + $7^{Cal},36$.

Cette dernière réaction n'est pas intégralement complète. Il reste une très petite quantité d'azotate tribasique qui ne se dissout pas quoique l'on constate que la liqueur au contact de laquelle il se trouve est acide. J'ai observé un phénomène du même genre en essayant de dissoudre le sulfate mercurique neutre dans le chlorure de sodium. Je reviendrai du reste sur ces faits dans un autre mémoire.

II. — *Azotate tribasique* $3HgO.Az^2O^5.H^2O$.

Préparation. — On traite l'azotate neutre par l'eau, il se forme un précipité blanc que l'on lave avec de l'eau aiguisée d'acide azotique. Après l'avoir essoré entre des doubles de papier, on le sèche à l'étuve à 100°.

Dans la décomposition de l'azotate neutre par l'eau, il faut éviter d'employer un excès de ce dernier corps, sans cela on obtient un précipité plus ou moins jaune qui est de l'azotate tribasique altéré.

Voici l'analyse du produit que j'ai utilisé pour exécuter mes déterminations calorimétriques :

	Trouvé.	Théorie.
Hg	77.50	77.52
Az^2O^5	13.84	13.95
H^2O	»	2.32

Données thermochimiques. — A. J'ai trouvé, pour la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide azotique étendu,

$Az^2O^5,3HgO,H^2O$ sol. + $20AzO^3H$ étendu dégage .... + 3,80 Cal

B. J'ai employé deux procédés pour déterminer la chaleur de formation de ce composé :

1 { $Az^2O^5,3HgO,H^2O$ sol. + 6HCl ét. = $3HgCl^2$ diss. + $2AzO^3H$ étendu dégage vers 16° .... +41,41 Cal
{ $3HgCl^2$ ét. + $2AzO^3H$ étendu dégage vers 16° .... + 0,07

Sachant que :

3HgO précip. + 6HCl ét. = $3HgCl^2$ diss. + $3H^2O$ liq. dég. vers 16° .. +56,70 Cal

On en déduit:

3HgO précip. + $2AzO^3H$ ét. = $3HgO.Az^2O^5.H^2O$ sol. dég. à 16°. +15,36 Cal

2 { $3HgO.Az^2O^5.H^2O$ sol. + 6HCy ét. = $3HgCy^2$ diss. + $2AzO^3H$ étendu dégage .... +77,50
{ $3HgCy^2$ ét. + $2AzO^3H$ étendu dégage .... + 0,06

On a aussi :

3HgO précip. + 6HCy ét. = $3HgCy^2$ diss. + $3H^2O$ liq. dég. à 15°. +93,00 Cal

D'où l'on conclut :

3HgO précip. + $2AzO^3H$ ét. = $3HgO.Az^2O^5.H^2O$ sol. dég. à 15°. +15,54 Cal

Conclusions. — I. Des déterminations calorimétriques que je viens d'exposer, on déduit :

HgO précip. + $2AzO^3H$ ét. = $Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^2O$ sol. + ${}^1/_2H^2O$ liquide dégage vers 15° .... + 7,36 Cal

Hg liq. + Az^2 gaz + O^6 gaz + ${}^1/_2H^2O$ liq. = $Hg(AzO^3)^2.{}^1/_2H^3O$ solide dégage vers 15° .... +58,36

3HgO précip. + $2AzO^3H$ ét. = $3HgO.Az^2O^5.H^2O$ sol. dégage vers 15° .... +15,45

$HgO.Az^2O^5.{}^1/_2H^2O$ solide + 2HgO précipité + ${}^1/_2H^2O$ liquide = $3HgO.Az^2O^5.H^2O$ solide dégage vers 15° .... + 8,09

II. L'acide azotique, comme les acides sulfurique, picrique, acétique et oxalique, opposé aux acides chlorhydrique et cyanhydrique vis-à-vis de l'oxyde de mercure, est déplacé par ces derniers complètement ou sensiblement.

N°12. — Sur le 3-aminoanticrotonate d'éthyle (*3-iminobutanoate d'éthyle*) **et ses homologues; par M. R. THOMAS-MAMERT.**

Dans un travail antérieur (*Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **11**, p. 420) nous avons étudié la formation de l'éther aminofumarique au moyen de l'éther chlorofumarique et montré son identité avec le dérivé aminé de l'éther oxalacétique. Nous exposerons ici la formation analogue du dérivé aminé de l'éther acétylacétique.

Ce corps obtenu d'abord par Duisberg (*Lieb. Ann.*, t. **213**, p. 171) en faisant agir l'ammoniaque sur cet éther, puis par Precht (*Ber.*, t. **11**, p. 1194), a d'abord été figuré par la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\; AzH \end{array}$$

qui en faisait un dérivé iminé. Mais ensuite les travaux de Collie (*Lieb. Ann.*, t. **226**, p. 301), et de Conrad et Epstein (*Ber.*, t. **20**, p. 445; t. **20**, p. 3055) ont semblé établir à peu près indiscutablement la formule :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; AzH^2 \end{array}$$

qui en fait alors un 3-aminocrotonate d'éthyle. Néanmoins les preuves chimiques données jusqu'ici n'entraînent pas absolument la conviction :

1° La non formation d'une nitrosoimide

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\; Az\text{-}AzO \end{array}$$

par l'action d'azotite de sodium et d'acide acétique, mais la formation dans ces conditions d'éther nitrosoacétylacétique :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\;\; AzOH \end{array}$$

n'est pas concluante, car on peut constater que par l'acide acétique seul, le dérivé, sujet de la discussion, perd AzH^3 et redonne l'éther

acétylacétique. C'est donc sur cet éther qu'agit l'acide azoteux, et on doit alors avoir normalement l'éther nitrosoacétylacétique ;

2° Le fait que Kuckert (*Ber.*, t. **16**, p. 618) a obtenu par l'action de la diéthylamine sur l'éther acétylacétique un éther dont la formule est nécessairement :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\, | \\ \quad Az(C^2H^5)^2 \end{array}$$

perd de sa valeur probante par ce fait que la réaction est extrêmement lente (des mois) et toujours incomplète. Elle se produisait encore pourtant rapidement pour la méthylamine. Il y a donc précisément, semble-t-il, une difficulté toute spéciale à la réaction, dans le cas où le produit résultant est certainement aminé, ce qui laisse perplexe pour conclure de ce cas aux précédents ;

3° Conrad et Epstein (*Ber.*, t. **20**, p. 3054) allèguent aussi ce fait que l'ammoniaque ne réagit pas sur l'éther diéthylacétylacétique :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}C(C^2H^5)^2\text{-}CO^2C^2H^5$$

tandis qu'elle devrait encore fournir le corps iminé :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}C(C^2H^5)^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\, \| \\ \quad AzH \end{array}$$

Mais on peut encore objecter à cette preuve que dans la formation du dérivé en litige, la fixation d'ammoniaque n'a lieu (et c'est en effet excessivement probable) que sur la forme *œnolisée* de l'éther acétylacétique :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad\;\, | \\ \quad OH \end{array}$$

forme qui ne peut prendre naissance dans le cas de l'éther diéthylacétylacétique ;

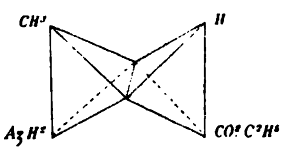
4° Brühl a abordé la question au point de vue physico-chimique et a trouvé que l'énergie réfractive est en faveur de la forme aminée. Perkin (*Chem. Soc.*, t. **61**, p. 800) est arrivé au même résultat au moyen de la rotation magnétique.

En étudiant la formation de ce corps à partir des éthers β-chlorocrotoniques, il nous semble qu'on peut apporter à la question une solution définitive et d'ordre chimique. En outre, on pourra ainsi résoudre cet autre problème, laissé jusqu'ici dans l'ombre, de la constitution stéréochimique du dérivé examiné, et savoir s'il dérive de l'acide crotonique solide (péricrotonique) ou de l'acide crotonique liquide (anticrotonique).

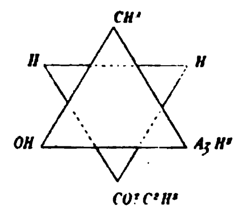
Il est probable *à priori* que l'éther aminocrotonique dérivé de l'éther acétylacétique doit être un dérivé anticrotonique.

$$\begin{array}{c} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}H \\ \Vert \\ AzH^2\text{-}C\text{-}CH^3 \end{array}$$

En effet l'éther acétylacétique donne par fixation d'ammoniaque un produit d'addition fusible à 24° dont la position favorisée est certainement :



à cause de l'attraction de AzH^2 et du carboxyle. Ce produit doit alors nécessairement donner par perte d'eau :



En effet on constate tout d'abord que l'éther chloropéricrotonique :

$$\begin{array}{c} Cl\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \Vert \\ H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

donne par l'ammoniaque alcoolique des corps différents de l'éther aminocrotonique déjà connu, qui ne sont pas distillables, même dans le vide, et que nous étudierons dans un autre mémoire.

Ether β-chloranticrotonique. — Pour préparer cet éther :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}C\text{-}Cl \\ \Vert \\ H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

nous sommes parti de l'éther acétylacétique et du perchlorure de phosphore, mais avec une quantité assez faible de ce dernier pour ne pas toucher à l'oxéthyle.

On mélange 100 grammes d'éther et 100 grammes de benzène cristallisable, comme le recommande Michaël [*Journ. f. prakt. Ch.* (2) t. 46, p. 236]. Puis on y ajoute peu à peu, sans refroidir, en remuant 135 à 140 grammes de PCl^5. Quand la réaction est terminée, on agite avec 3 ou 4 volumes d'eau pour détruire l'oxy

chlorure, on sépare la couche benzénique, on épuise deux ou trois fois avec du benzène neuf. Les solutions benzéniques sont lavées avec une dissolution de carbonate de potasse, puis distillées au tube Le Bel pour enlever le benzène. Le résidu bouillant au-dessus de 100° est composé d'un mélange de β-chloranti et de β-chloropéricrotonate d'éthyle. Comme nous voulons seulement ici le premier de ces stéréoisomères, on fait bouillir quelques heures avec un peu d'iode qui transforme le dérivé péri en dérivé anti. Une rectification donne ensuite un éther β-chloranticrotonique pur bouillant à 164°. Les rendements sont très passables.

Action de l'ammoniaque alcoolique. — Si on mélange une molécule d'éther et deux molécules d'ammoniaque en solution alcoolique absolue à 7 ou 8 0/0 et qu'on laisse le mélange dans des vases bouchés à la température ordinaire, on voit se déposer du chlorhydrate d'ammoniaque; mais même au bout d'un temps très long, la réaction n'est pas terminée.

En tubes scellés à 100° elle est, au contraire, complète après environ 20 heures de chauffe. On filtre à la trompe, on essore et on lave le chlorhydrate d'ammoniaque, puis on distille l'alcool au bain marie. Le résidu donne par l'eau une huile qu'on décante et qu'on fractionne dans le vide. On a ainsi une très considérable fraction distillant à 115° sous 3 centimètres de pression. C'est un liquide extrêmement réfringent qui ne se solidifie qu'au dessous de 15°. Il fond en effet vers 15 ou 16°.

Pour le purifier, il faut le faire solidifier au froid, en présence d'acide sulfurique pour éviter l'humidité, puis l'écraser et l'essorer soigneusement entre des doubles de papier buvard dans une chambre à 7° ou 8°. On le fait ensuite refondre, puis recristalliser et on l'essore de nouveau. Il cède à chaque essorage de petites quantités d'une huile plus fusible. Aussi voit-on le point de fusion s'élever graduellement pour atteindre 33°,5 vers la 5° ou 6° purification et s'y fixer. C'est aussi le point de fusion obtenu comparativement pour de l'aminocrotonate préparé à partir de l'éther acétylacétique et de l'ammoniaque.

L'analyse a donné :

		Théorie.
C	55.78	55.81
H	8.60	8.52

Il est remarquable que la présence de très faibles impuretés ou d'eau a une influence extraordinaire sur le point de fusion de ce corps. Ainsi le produit obtenu par l'éther acétylacétique et l'ammoniaque, qui passait dans le vide de 112° à 112°,5 sous 3 centi-

mètres fondait cependant encore à 20° après deux purifications.

Les caractères chimiques de l'éther aminoanticrotonique sont exactement ceux du dérivé aminé de l'éther acétylacétique. Nous avons vérifié sa transformation immédiate en cuproacétylacétate d'éthyle par l'acétate de cuivre. De plus, nous avons obtenu par l'action de l'anhydride acétique en tubes scellés à 100° le dérivé acétylé :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \quad\ \ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array},$$

fusible à 63° distillant à l'air libre à 231° sans décomposition, que Collie a décrit (*Lieb. Ann.*, t. **226**, p. 309).

Aminocrotonate de méthyle. — En chauffant de même à 100° pendant vingt heures uue molécule de β-chloranticrotonate de méthyle et deux molécules d'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique, nous avons obtenu après purification l'aminoanticrotonate de méthyle fondant à 85°, déjà obtenu par Conrad et Epstein au moyen de l'acétylacétate de méthyle et de l'ammoniaque (*loc. cit.*).

En résumé, le dérivé de l'éther acétylacétique et ses analogues sont donc bien des dérivés aminés et anticrotoniques (isocrotoniques).

On peut se baser là-dessus pour rejeter la formule de l'acide anticrotonique proposée par Fittig, et qui en fait un acide vinylacétique :

$$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CO^2H,$$

Car l'acide β-chloranticrotonique devenant alors :

$$CH^2{=}CCl\text{-}CH^2\text{-}CO^2H,$$

faut admettre pour la formule de l'aminoanticrotonate d'éthyle qui en dérive :

$$\begin{array}{l} CH^2{=}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\ | \\ \qquad AzH^2 \end{array},$$

ce qui ne peut cadrer avec aucun des résultats des auteurs qui ont étudié ce corps, et qui montrent tous la double liaison en α-β. On ne peut pas arguer d'une transposition possible de la double liaison puisqu'elle amènerait au dérivé crotonique ordinaire, qui est, d'après nos expériences, différent du dérivé aminé de l'éther acétylacétique. Il faut donc nécessairement et définitivement admettre la stéréoisomérie des acides crotonique et isocrotonique, posée par Wislicenus.

(Laboratoire de recherches de la Sorbonne.)

N° 13. — Combinaison de l'hexaméthylène-amine avec l'azotate, le chlorure et le carbonate d'argent; par M. DELÉPINE.

L'azotate d'argent en solution aqueuse, ajouté à une solution également aqueuse d'hexaméthylène-amine, donne immédiatement un précipité blanc cristallisé en tables carrées ou rectangulaires. Le précipité cesse de se former lorsqu'à 1 molécule de base on a ajouté 1 molécule du sel d'argent. C'est ainsi que 5 grammes d'hexaméthylène-amine ont exigé 6 grammes d'azotate d'argent; le calcul exige 6gr,07. Le précipité, jeté sur un filtre, lavé avec un peu d'eau et séché, conduit à la formule $C^6H^{12}Az^4.AzO^3Ag$, comme le montrent les analyses suivantes :

I.	Matière employée	0gr,5288
	Acide carbonique	0,4624
	Eau	0,1828

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C	23.84	23.22
H	3.84	3.88

II.	Matière	0gr,6146
	Azote recueilli	114cc,75
	t	10°
	P	755mm

d'où :

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0	22.22	22.58

		I.	II.
III.	Matière	0gr,3518	0gr,3858
	AgCl trouvé	0,1640	0,1774

soit en centièmes :

	Trouvé.		Théorie.
Argent	35.08	34.61	34.83

Cette formule tendrait à se rapprocher de celle de l'amarine-azotate d'argent $[(C^6H^5.CH)^3Az^2]^2AzO^3Ag$, surtout si on écrit cette dernière $(C^6H^5.CH)^6Az^4.AzO^3Ag$. Mais tandis que la potasse dédouble cette dernière substance en amarine régénérée, en amarine argentique et azotate de potasse, elle ne sépare de l'hexaméthylène-amine azotate d'argent que la base elle-même et de l'oxyde d'argent. Il n'y a donc pas lieu de comparer cette base à l'amarine au point de vue de la constitution.

Cette formule s'éloigne notablement de celle de von Pratesi, citée par Wohl : $2C^6H^{12}Az^4.3Az^2O^3Ag$ (1).

Cette combinaison est soluble dans l'acide azotique et surtout l'ammoniaque. La saturation de l'acide azotique par l'ammoniaque ou celle de l'ammoniaque par l'acide azotique fait réapparaître le précipité.

La solution ammoniacale, abandonnée à l'air à la température ordinaire, laisse déposer des prismes orthorhombiques quelquefois biseautés à une de leurs extrémités. Leur teneur en argent montre qu'ils ont la composition du sel précipité directement :

	I.	II.
Matière	0gr,2464	0gr,2230
AgCl trouvé	0,1138	0,1026
Ag en centièmes	34.78	34.61

Le calcul exige Ag 0/0 34,83.

Si on chauffe la combinaison de l'hexaméthylène-amine avec l'azotate d'argent en présence de l'eau, on n'obtient de réduction qu'à la longue ; mais si on ajoute un peu d'ammoniaque, la réduction du sel d'argent est très rapide. Dès la température ordinaire, la solution ammoniacale se colore un peu, et les cristaux qu'elle dépose sont quelquefois gris.

La substance seule et sèche paraît ne s'altérer que très peu à la lumière.

Additionnée d'acide chlorhydrique, la solution ammoniacale donne un dépôt blanc moins facilement soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent et se colorant beaucoup moins vite à la lumière. La solution obtenue, après réaddition d'ammoniaque au précipité que forme l'acide chlorhydrique donne, par évaporation à la température ordinaire, des cristaux durs, prismatiques.

On obtient les mêmes cristaux en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution chlorhydrique d'hexaméthylène-amine, recueillant le précipité et le redissolvant dans l'ammoniaque, puis évaporant dans le vide pour plus de rapidité.

Ils se colorent à peine en gris à la lumière. L'analyse donne les résultats suivants :

	I.	II.
I. Substance	0gr,2020	0gr,2194
AgCl	0,1618	0,1756
AgCl 0/0	80.81	80.00

(1) D. ch. G., t. 19

II. Substance	0^{gr},4382
Azote	0,03516
Azote 0/0	8.02

Le calcul pour $C^6H^{12}Az^4.4AgCl$ exige :

AgCl	80.39 %
Azote	7.84

Cette facile combinaison de l'hexaméthylène-amine avec les sels argentiques, pour donner des produits nettement définis, me porta à chercher s'il n'existerait pas un dérivé dans lequel l'argent fût de substitution ; ce fait aurait fixé la valeur moléculaire de l'hexaméthylène-amine. L'action de la potasse sur l'hexaméthylène-amine azotate d'argent semble indiquer la non-probabilité du fait. Les autres essais n'ont pas été plus heureux.

Une solution d'oxyde d'argent dans l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, mélangée à une solution d'hexaméthylène-amine, ne produit rien ; évaporé rapidement dans le vide, ce mélange laisse déposer de l'argent réduit et présente à sa surface une pellicule noire brillante ; ni le dépôt, ni la pellicule ne contiennent de carbone. Si l'évaporation est faite à l'air, elle est plus lente et donne, à la fin, un mélange des produits précédents accompagnés de cristaux plus ou moins noirs. Ces derniers font effervescence avec les acides et, chauffés, dégagent des vapeurs odorantes : j'ai attribué ce fait à la formation de carbonate d'argent qui s'unit ultérieurement à de l'hexaméthylène-amine. L'expérience suivante l'a confirmé :

On fait passer un courant prolongé d'acide carbonique dans une liqueur contenant 1 molécule de base et 1 d'oxyde d'argent avec assez d'ammoniaque pour que le tout fasse une solution limpide. Il se fait d'abord un léger dépôt cristallisé en lamelles rectangulaires (solubles dans l'ammoniaque). La liqueur surnageante, évaporée en lieu sombre à la température ordinaire, laisse cristalliser un composé légèrement coloré en noir, sous forme de longs prismes brillants réunis en paquets ou en houppes, ayant plusieurs centimètres de longueur. Vus au microscope, ces cristaux sont homogènes, très transparents : on ne saurait dire s'ils sont initialement colorés.

Leur teneur en argent s'obtient facilement et avec une grande précision en les plaçant dans un creuset taré avec quelques gouttes d'acide nitrique ; en en chauffant, on perçoit l'odeur piquante et désagréable de l'aldéhyde formique. On ajoute un peu d'acide chlorhy-

drique et on calcine avec précaution. C'est d'ailleurs le même procédé que j'ai employé pour les deux combinaisons précédentes.

		gr
I.	Matière	0,2290
	AgCl obtenu	0,1098
	Ag 0/0	36.09

Dosage d'azote (méthode Kjeldahl).

		gr
II.	Matière	0,4032
	Azote trouvé	0,06254
	Az 0/0	15.51

Ces chiffres donnent pour rapport du nombre des atomes d'argent à celui des atomes d'azote, 0,333 : 1,107 ou 3 : 10, ce qui conduit à la formule $3CO^3Ag^2.5C^6H^{12}Az^4$, qui donne des chiffres beaucoup trop élevés en valeur absolue. La combustion et l'action de la chaleur à 150° montrent qu'il y a de l'eau en plus.

		gr
III.	Matière	0,3858
	CO^2 obtenu	0,3154
	H^2O	0,1490
	C	22.29 0/0
	H	4.29

		gr
IV.	Matière	0,2512
	Perte de poids à 150°	0,0448
	Perte 0/0	17.83

Ces chiffres donnent la formule $3CO^3Ag^2.5C^6H^{12}Az^4.15H^2O$. On a, en effet :

	Trouvé.	Calculé.
C	22.29	22.02
H	4.29	5.00
Az	15.51	15.57
Ag	36.09	36.04
Perte de poids	17.83	15.02

La trop forte perte de poids peut tenir à une destruction partielle du carbonate d'argent en sesquicarbonate et acide carbonique. Le départ de $15H^2O + CO^2$ donne une perte de poids égale à 18,02, chiffre voisin de 17,83.

Le carbonate d'argent hexaméthylène-amine est insoluble dans l'eau, soluble facilement dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. L'acide azotique concentré le dissout avec dégagement de gaz ; s'il est dilué, l'attaque est longue par suite de la formation

d'une couche superficielle d'hexaméthylène-amine azotate d'argent, elle-même peu soluble ; avec l'acide chlorhydrique, le dégagement de gaz est très lent.

Il ne paraît pas foncer davantage à la lumière.

A 100°, au bout de dix minutes, il n'a pas encore perdu de son poids et ne change pas de teinte ; à 150°, il change de teinte, se fonce et subit la perte signalée.

Chauffé à 100° en présence de l'eau, il donne des flocons gris blanc ; si on continue de chauffer, il se fait une réduction avec dépôt d'argent métallique. La liqueur surnageante contient encore de l'hexaméthylène-amine, comme on peut s'en assurer par le brome. La solution ammoniacale est réduite même avant 100°.

Il m'a paru curieux de signaler des combinaisons d'une base avec le chlorure d'argent et le carbonate d'argent.

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier.)

N° 14. — Recherches sur la pectase et sur la fermentation pectique (I) ; par MM. G. BERTRAND et A. MALLÈVRE.

La pectase est un ferment non figuré qui détermine la coagulation des sucs végétaux riches en pectine.

Elle a été découverte par Frémy (1), en 1840, à une époque où l'étude des diastases était à peine ébauchée. Aussi le savant chimiste n'a-t-il laissé sur elle que fort peu de renseignements. D'après lui (2), la pectase existerait sous la forme soluble, dans les racines de carottes et de betteraves, et sous la forme insoluble, dans les pommes et les fruits acides. En précipitant du jus de carottes nouvelles par l'alcool, la pectase, qui d'abord était soluble, deviendrait insoluble dans l'eau, sans perdre cependant la propriété caractéristique de transformer la pectine en acide pectique (3).

A ces premières observations, Frémy ajoute que la fermentation pectique n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz et peut s'opérer à l'abri de l'air ; enfin, qu'elle se détermine surtout vers + 30°.

Nous avons pensé, en raison de la diffusion et du rôle probablement considérable que la pectase joue dans le règne végétal, que

(1) *Journal de pharmacie*, t. 16, p. 392.

(2) *Encyclopédie chimique : Chimie des végétaux*, p. 34.

(3) Nous rappellerons que la pectine et l'acide pectique sont des corps bien caractérisés : ils ont la même composition centésimale, mais la *pectine* est *soluble* dans l'eau en toutes proportions tandis que l'*acide pectique* y est complètement *insoluble* (Voir Frémy, *Chimie des végétaux*).

l'étude de cette substance devait être reprise. C'est ainsi que nous avons été conduits aux premiers résultats que nous allons exposer.

A. — *Intervention de la chaux dans la fermentation pectique.*

Ce qui nous a frappés tout d'abord, c'est la composition du coagulum gélatineux obtenu en faisant réagir du suc filtré de carottes sur une dissolution de pectine.

Contrairement à ce qui était admis, il est formé par du *pectate de calcium* et non par de l'acide pectique. C'est ainsi qu'il est insoluble dans les liqueurs alcalines faibles; il s'y dissout, au contraire, presque instantanément, après avoir macéré dans l'acide chlorhydrique étendu. En outre, la solution chlorhydrique renferme de la chaux non précipitable par saturation à l'aide de l'ammoniaque.

Il était vraisemblable, d'après cette observation, que la chaux intervenait dans la fermentation pectique. C'est en effet ce qui a lieu. Pour le démontrer il faut préparer d'abord des solutions de pectase et de pectine bien exemptes de chaux.

Préparation de la solution de pectase. — Cette solution n'est autre chose que du suc décalcifié de carottes. Pour l'obtenir aussi active que possible, on doit se servir de carottes récoltées en pleine période de végétation, car les carottes vieilles sont pauvres en ferment. De plus, il convient de rejeter la zone corticale de ces racines pour n'employer que leur cylindre central : celui-ci est effectivement deux fois et demi plus riche en pectase.

Ce choix étant fait, on réduit la substance en pulpe et on la soumet à la presse. Il en sort à peu près 70 à 80 0/0 d'un liquide trouble qu'on sature aussitôt de chloroforme : on évitera, de cette manière, l'intervention ultérieure des micro-organismes. Le suc est ensuite filtré, au papier Berzélius, puis on y ajoute une proportion d'oxalate alcalin exactement nécessaire pour précipiter toute la chaux.

Cette précipitation n'est réalisable que par tâtonnements, parce que la magnésie et les matières organiques obligent à mettre un peu plus de réactif qu'une analyse des cendres ne le ferait prévoir. Heureusement, la composition minérale du suc de carottes varie peu d'un échantillon à l'autre. Avec des carottes rouges, rondes et demi-rondes, nous avons trouvé, pour 100 centimètres cubes de suc

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Chaux................	0,016	0,018	0,013
Magnésie.............	»	0,029	0,024

Ces quantités sont très faibles, mais, en raison du poids moléculaire élevé et du volume énorme que les composés pectiques occupent à l'état gélatineux, elles sont suffisantes pour expliquer l'action du suc de carottes sur la pectine.

En pratique, il faut employer environ un tiers de réactif en plus que la proportion calculée : ainsi l'échantillon III exige $0^{gr},070$ d'oxalate neutre de potassium au lieu de $0^{gr},053$. Le suc de carottes additionné d'oxalate s'éclaircit vite par le repos et filtre facilement limpide. Bien chloroformé, on peut s'en servir plusieurs jours, pourvu qu'on le conserve au frais, en flacons pleins et à l'abri de la lumière.

Préparation de la solution de pectine. — On utilise pour la faire le marc de carottes d'où la pectase a été extraite. Aussitôt pressé (1), ce marc est délayé dans l'alcool; on fait bouillir un quart d'heure et l'on filtre chaud. Le résidu, décoloré, est alors mis en macération dans l'eau additionnée de deux centièmes d'acide chlorhydrique. Après vingt-quatre heures, on exprime le tout dans un linge et la liqueur, éclaircie par filtration, est précipitée par son volume d'alcool. La pectine se rassemble en flocons qu'on recueille sur une toile; on la purifie complètement de chaux en l'épuisant, à froid, avec de l'alcool à 50° renfermant 2 0/0 d'HCl. Quand la pectine ainsi traitée ne contient plus qu'une trace de cendres exemptes de chaux, on la débarrasse de l'acide employé par une série de dissolutions dans l'eau et de précipitations par l'alcool.

Cette dernière partie de l'opération présente une difficulté qu'il n'est pas facile de vaincre : au fur et à mesure que l'acide chlorhydrique disparait, la pectine devient de plus en plus gélatineuse; à la fin, elle passe à l'état colloïdal et cesse de se contracter, même dans l'alcool fort; on a, par suite, beaucoup de peine à la recueillir et cela ne va pas sans perte. Il est plus commode, étant donné l'usage auquel on la destine, de s'arrêter après deux ou trois précipitations; il n'y a plus à ce moment qu'une trace d'acide chlorhydrique; on la sature à très peu près, avec quelques gouttes de potasse étendue.

Une solution de 2 grammes de pectine dans 100 grammes d'eau distillée est la plus favorable pour les expériences que nous allons décrire. Il est facile d'atteindre cette concentration si l'on a soin, avant de redissoudre une dernière fois la pectine imprégnée d'alcool, de doser sa teneur en matières sèches sur une portion aliquote du précipité.

(1) Pour éviter la transformation de la pectine sous l'influence de la pectase qui reste dans le marc.

Il est bon de saturer de chloroforme la solution ainsi obtenue.

Expériences. — On peut maintenant constater ce fait fondamental qu'une solution aqueuse de pectine reste indéfiniment liquide quand on y ajoute du suc décalcifié de carottes, tandis que la moindre addition au mélange d'un sel soluble de calcium détermine sa prise en gelée, après quelque temps. Il s'est fait du pectate de calcium.

Pour s'assurer qu'une telle transformation de la pectine dépend à la fois de la pectase et du sel calcique, on ajoute à du suc de carottes préparé comme il a été décrit plus haut, une proportion de chlorure de calcium correspondant, suivant les essais, à une ou plusieurs fois le poids de chaux qu'il contenait primitivement. Chacun des mélanges est ensuite divisé en deux parties, dont l'une est chauffée cinq minutes à 100°, pour détruire l'activité de la pectase. Finalement, on ajoute un volume de solution de pectine à 2 0/0.

Tous les mélanges de pectine, de chaux et de suc chauffé restent liquides, comme celui qui ne renferme que la pectine et la pectase, sans sel de calcium. *La chaux ou la pectase, agissant isolément, sont donc incapables de produire la fermentation pectique.*

Tous les autres mélanges, au contraire, où la pectase est active, se prennent en gelée dans un temps d'autant plus court que la proportion de chlorure de calcium est plus forte.

Ainsi, à la fin d'octobre, nous avons préparé des mélanges, à volumes égaux, de suc décalcifié de carottes (cylindre central) et de pectine à 2 0/0, auxquels nous avons ajouté une quantité de chlorure de calcium correspondant, pour 100 centimètres cubes, à $0^{gr},040$, $0^{gr},020$, $0^{gr},0116$ (1) et $0^{gr},005$. Tandis qu'un mélange témoin, sans chlorure de calcium, est resté liquide, les autres se sont pris successivement en gelée compacte et on pouvait retourner les tubes qui les contenaient sans rien renverser, après 35, 43, 57 et 60 minutes.

L'action simultanée de la chaux et de la pectase est donc nécessaire pour déterminer la fermentation pectique.

B. — *Intervention comparée de la baryte, de la strontiane et de la magnésie.*

Il était intéressant de rechercher si, dans les expériences précédentes, la chaux pouvait être remplacée par une autre base alcalino-terreuse. Nous avons reconnu qu'il en était ainsi.

(1) $0^{gr},0116$ Ca $\times$ 1,4 $=$ 0,016 CaO contenue dans le suc naturel.

Pour cela, nous avons versé goutte à goutte une solution de chlorure de baryum ou de strontium, dans du suc décalcifié de carottes ; les premières gouttes ont été précipitées par les sulfates contenus dans le suc et, lorsqu'un peu des sels employés restait dissous, le liquide résultant déterminait, aussi bien que le suc naturel de carottes, la transformation de la pectine en pectate gélatineux.

Nous avons encore essayé l'influence de la magnésie ; les résultats ont été moins nets et tendraient plutôt à faire supposer que ce corps n'intervient pas dans la fermentation pectique. En tout cas, on peut affirmer que son action est beaucoup plus faible que celle des bases alcalino-terreuses.

Comparativement avec les expériences dont le détail est rapporté plus haut, nous avions ajouté à un sixième mélange de pectine et de pectase une quantité de sulfate de magnésium correspondant, quant au poids moléculaire, à 0^{gr},040 de calcium pour 100 centimètres cubes. Il a fallu quatre heures pour que le tout se prît en gelée ; encore cette dernière était-elle beaucoup moins consistante que la gelée obtenue en présence de 0^{gr},005 seulement de calcium. Dans une autre expérience (commencement de décembre), où la pectase était moins active et la proportion de sulfate de magnésium moitié moindre, il n'y a pas eu de coagulation.

Si l'on observe, après ces résultats, que le suc de carottes employé contenait déjà de la magnésie, que le poids moléculaire de cette base est moindre que celui de la chaux, enfin que le sulfate de magnésium retient facilement de petites quantités de sulfate de calcium, très difficile à mettre en évidence, on comprendra notre réserve concernant l'influence de la magnésie. La question ne sera résolue définitivement que par de nouvelles recherches.

Pour qu'on puisse réaliser nettement les expériences que nous avons décrites, il ne faut pas employer trop de sel alcalino-terreux; sinon on produit des pectinates gélatineux peu solubles et la réaction est masquée (1). Il est cependant possible, même dans ces cas, de rendre manifeste l'action de la pectase.

Il suffit de traiter la gelée dont on veut connaître la nature, par de l'acide chlorhydrique assez fort, à 1 ou 2 0/0, par exemple. A cet état de concentration, il déplace l'acide pectique et la pectine, et l'action précipitante de celle-ci est contrebalancée. Si on a affaire à du pectinate, tout se dissout, tandis que, après l'action de la

(1) Nous reviendrons prochainement sur ces combinaisons, car elles n'ont pas encore été décrites.

pectase, il y a mise en liberté d'un corps gélatineux et insoluble, l'acide pectique.

C'est principalement avec les sels de baryum qu'on est conduit à utiliser ce moyen de contrôle, surtout si la pectine est récemment dissoute. Dans ce cas, elle précipite avec une trace de sel de baryum, incapable d'amener le même résultat quand la solution est préparée depuis quelques jours. Cette singulière différence pourrait peut-être s'expliquer en admettant que la pectine, mise en dissolution aqueuse, produit une série d'hydrates, comme les glucoses; dans cette hypothèse, à l'hydrate le plus récent correspondrait la combinaison barytique la moins soluble.

En résumé, les premiers résultats des recherches que nous poursuivons sur la pectase établissent :

1° Que cette diastase ne peut, à elle seule, coaguler la pectine ;

2° Qu'elle ne provoque cette transformation qu'en présence d'un sel soluble de calcium, de baryum ou de strontium ;

3° Que le coagulum formé dans ces conditions n'est pas, comme on l'avait cru jusqu'à présent, de l'acide pectique, mais un pectate alcalino-terreux.

(Travail fait au laboratoire de Chimie du Muséum.)

N° 15. — Sur le dosage volumétrique des sels minéraux de zinc ; par M. L. BARTHE.

Quand on veut doser volumétriquement le zinc, on n'y arrive pas directement avec l'acide normal et la potasse; mais on y parvient avec l'oxyde de cuivre ammoniacal, « ainsi que l'a indiqué Kieffer (1) ».

A la suite d'expériences suivies, il m'a paru que les liqueurs normales, avec l'aide des indicateurs rose trémière et phtaléine, pouvaient très bien servir à mesurer volumétriquement l'excès d'acide, et ensuite le métal de quelques sels minéraux de zinc ; les résultats acquis par ces expériences fixent le facteur correctif à employer pour arriver à une évaluation exacte.

1° Si l'on fait une solution N/5 de zinc pur dans un excès d'acide sulfurique, il devient facile d'y déterminer l'excès de cet acide, en prenant 10 centimètres cubes de cette solution, qu'on additionne de quelques gouttes de teinture récente de rose trémière et de 100 centimètres cubes d'eau distillée environ. On verse dans

(1) *Traité d'analyse volumétrique de Mohr*, revu par Classen, 1888, p. 131.

le mélange la solution de potasse N/10 jusqu'à virage au vert. Supposons que l'on ait employé 16cc,3, la solution contiendra pour 100 :

$$163 \times 0,0049 = 0^{gr},7987 \text{ d'acide sulfurique libre.}$$

La teinture de rose trémière qui n'est *pas influencée* par les sels neutres de zinc (sulfate, azotate, chlorure), permet donc de déterminer très rapidement et très exactement l'*excès d'acide* dans les sels de zinc du commerce, ou dans les mêmes sels dissous dans un excès d'acide. Elle remplace donc, pour ce cas particulier, la liqueur volumétrique de Kieffer. Il est important, pour obtenir un virage très net de l'indicateur, d'opérer en solution très diluée, comme pour tous les dosages à la rose trémière.

2° Si l'on prend 10 centimètres cubes de cette même solution sulfurique de zinc N/5, qu'on additionne de quelques gouttes de phtaléine et de 100 centimètres cubes d'eau distillée environ, on trouve qu'il faut employer 32cc,3 de potasse N/10 pour obtenir le virage rose. L'acide libre étant exprimé par 16cc,3, le zinc sera représenté par 32,3 — 16,3 = 16 centimètres cubes, au lieu de 20 centimètres cubes de potasse N/10 que l'on devrait théoriquement obtenir.

De même, des solutions aqueuses N/1000 de sulfate de zinc neutre, cristallisé et pur, $ZnSO^4.7H^2O$ (soit $0^{gr},1435$) d'azotate de zinc neutre, cristallisé et pur $(AzO^3)^2Zn.6H^2O$ (soit $0^{gr},148$), additionnées l'une et l'autre de quelques gouttes de solution alcoolique de phtaléine exigent exactement 8 centimètres cubes de potasse N/10 pour produire la teinte rose persistante. Un semblable résultat est obtenu avec une solution aqueuse N/1000 d'acétate de zinc neutre, cristallisé et pur, $(C^2H^3O^2)^2Zn.3H^2O$ (soit $0^{gr},118$) ; le virage avec la phtaléine est cependant moins net qu'avec les sels à acides minéraux essayés ci-dessus. Le zinc du chlorure de zinc fondu, neutre, $ZnCl^2$ échappe à ce mode de titrage, à cause probablement de sa facile dissociation dans l'eau.

De ces expériences, il résulte que *le précipité obtenu par la saturation exacte du sulfate neutre, en présence de la phtaléine, correspond à la formation d'un sous-sel* $(ZnO)^4SO^4Zn$. On obtiendra alors la quantité réelle de zinc en multipliant, dans le cas des solutions zinciques contenant 1/1000 d'équivalent, le nombre 8 par l'expression $\frac{0,00325 \times 5}{4}$ (équiv. du zinc = 32.5). Ce qui revient à dire que, pour le dosage du zinc dans un sulfate ou dans un azotate

de zinc, opéré en présence de la phtaléine comme indicateur, quelle que soit la prise d'échantillon,

$$1 \text{ centimètre de KOH N/10 exprime } \frac{0{,}00325 \times 5}{4} \text{ de zinc pur.}$$

Dans la pratique, pour analyser un sel de zinc (sulfate ou azotate), on en fera dissoudre 1/1000 d'équivalent dans 100 centimètres cubes d'eau distillée. On peut tout aussi bien employer une solution à 1 0/0. Dans 10 centimètres cubes de cette liqueur, amenés à 100 centimètres cubes environ avec de l'eau distillée, on dose l'excès d'acide, s'il y a lieu, en se servant de la rose trémière comme indicateur.

On prélèvera, dans une seconde opération, 10 centimètres cubes de la liqueur, qu'on amènera, avec de l'eau distillée, au volume de 100 centimètres cubes également. On ajoutera quelques gouttes de phtaléine. Le nombre de centimètres cubes de KOH N/10 employés dans cette seconde opération, diminué du nombre de centimètres cubes employés dans la première, étant multiplié par l'expression $\frac{0{,}00325 \times 5}{4}$ donnera la proportion de zinc contenu dans la prise d'essai.

3° Incidemment, j'ai observé que le précipité qui *se forme à froid* dans la solution du sulfate neutre de zinc par l'addition de potasse ajoutée en *quantité insuffisante*, de façon à ne pas arriver à la saturation avec la phtaléine, a une composition différente du précédent. Le précipité ainsi obtenu, recueilli sur filtre, a été desséché à l'étuve à 105-110°, jusqu'à ce qu'il n'ait plus perdu de son poids; dix à douze heures ont été nécessaires pour arriver à ce résultat. Le dosage de l'acide sulfurique a donné les chiffres suivants :

			Théorie pour un sel de formule $SO^4Zn(ZnO)^3$.
Matière	0gr,7747	0gr,6514	»
Sulfate de baryte obtenu	0,4397	0,3678	»
Acide sulfurique anhydre 0/0.	23.87	23.75	23.76

Le nouveau précipité correspond à la formule d'un sulfate tétrazincique $(ZnO)^3SO^4Zn$. Ce sel est décrit par MM. Willm et Hanriot (1) : « Il s'obtient par une calcination ménagée du sel neutre, ou en précipitant incomplètement celui-ci à l'ébullition par la potasse. Dissous dans l'eau bouillante, il cristallise par refroi-

(1) *Traité de chimie*, 1889, t. 2, p. 231.

dissement avec $2H^2O$ (Kane). Le même sel se dépose avec $10H^2O$, en aiguilles déliées et flexibles, lorsqu'on fait bouillir une solution de sulfate de zinc qu'on a mis en digestion avec une molécule d'hydrate de zinc (Schindler) ».

Les analyses précitées démontrent qu'on peut encore l'obtenir en précipitant incomplètement à froid le sulfate neutre à l'aide de la potasse.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 16. — État actuel de la sucrerie; par M. P. HORSIN-DÉON.

Le plus grand progrès qu'ait fait l'industrie sucrière depuis quelques années, c'est l'introduction des laboratoires dans les usines.

Et, en effet, le laboratoire est devenu le pivot de toute la fabrication du sucre, car il examine depuis la graine que l'on sème dans les champs jusqu'aux derniers résidus que l'on évacue de l'usine. Toutes les améliorations introduites dans la culture et dans le travail sortent de l'étude attentive et complète de la fabrication par les chimistes.

En sucrerie on analyse tout : betteraves, terres, engrais, charbons, calcaires, eau, jus, sirops, mélasses, écumes; tout passe par le laboratoire. On ne sait même plus mettre de la chaux dans un jus sans avoir procédé préalablement à une analyse.

Aussi n'est-il pas rare de voir dans certains de nos grands établissements sucriers de riches laboratoires, admirablement outillés, dans lesquels travaille, de jour et de nuit, toute une équipe de chimistes. Dans d'autres, le contrôle est plus sommaire, il est vrai; mais le chimiste n'en est pas moins là, qui suit par l'analyse le travail industriel.

Il n'est pas douteux qu'au moins quinze cents chimistes travaillent en France pour les fabriques de sucre; aussi notre *Société des chimistes de sucrerie et de distillerie de France* est-elle fort vivace, et son bulletin est-il des plus fournis de travaux originaux.

Ce préambule m'a semblé nécessaire en abordant la question de la sucrerie moderne dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris,* pour montrer qu'un article industriel de ce genre n'y est pas déplacé, puisque la sucrerie est devenue une industrie chimique au premier chef.

Mais si la sucrerie est une industrie chimique, c'est aussi une industrie mécanique de premier ordre. La force motrice nécessaire y est considérable, la vapeur s'y dépense en grande masse, la machinerie y est des plus complexes, en sorte que l'ingénieur, comme le chimiste, peut y employer ses connaissances les plus étendues. Par conséquent, pour bien se rendre compte de la fabrication du sucre, il faut être chimiste et ingénieur, et en même temps cultivateur et homme d'affaires. Et comme les spécialistes seuls de notre industrie peuvent réunir à peu près les notions nécessaires dans toutes les branches de ces sciences diverses, cela explique pourquoi la sucrerie est si peu connue. Elle est trop complexe.

D'ailleurs, depuis que les chimistes ont regardé de plus près à notre fabrication, elle s'est fortement modifiée et s'est plutôt simplifiée, quoique les méthodes générales soient restées sensiblement les mêmes.

D'autre part, les ingénieurs ont aussi beaucoup travaillé, de telle sorte que le matériel s'est sensiblement modifié et que les descriptions de sucrerie telles qu'on les trouve dans les dictionnaires industriels ne ressemblent plus guère à ce que l'on rencontre dans les usines tout à fait modernes.

Certains ateliers ont complètement disparu, comme celui des filtres à noir animal et de sa revivification; d'autres ne ressembleront bientôt plus du tout à ce qu'ils étaient jadis, comme le travail de la masse cuite où la turbine tend à disparaître, et l'on prévoit déjà la disparition prochaine de la carbonatation!

Aussi allons-nous repasser tout le travail de la betterave. Et, comme je m'adresse à des chimistes, c'est à leur point de vue que je vais me placer.

Si nous commençons par la question agricole, nous poserons cet aphorisme qui est fondamental aujourd'hui : « La véritable fabrique de sucre, c'est le champ où pousse la betterave ». Donc, produire dans le champ le plus de sucre possible à l'hectare, en betteraves dont le jus soit aussi riche et surtout aussi pur que possible, tel est le problème que les cultivateurs doivent se poser.

Pour y arriver, il faut non seulement donner à la terre l'engrais approprié, mais lui confier des graines de bonne qualité.

L'obtention de la bonne graine est une spécialité qui nécessite au plus haut chef l'intervention du chimiste.

Les betteraves-mères qui devront donner des graines seront *toutes* analysées. Elles doivent provenir elles-mêmes de betteraves reconnues riches par l'analyse. On n'est certain de la qualité d'une graine qu'après la troisième génération.

Les grandes fabriques de graines, comme les maisons Vilmorin, Desprets, Legrand, etc., ont donc de vastes laboratoires où des milliers d'analyses de betteraves sont faites par jour au moment de l'arrachage et de la *sélection* des betteraves-mères. Aussi, pour faire ces analyses si nombreuses, a-t-on dû imaginer des méthodes rapides, quoiqu'exactes, aussi bien pour le prélèvement des échantillons que pour leur pesée, l'obtention de leur jus et même leur passage au saccharimètre. Dans ces laboratoires, tout se fait au moyen de mécanismes mûs par la vapeur. C'est le laboratoire-usine.

Lorsque l'on a de bonnes betteraves, il faut en extraire tout le sucre, c'est-à-dire en perdre le moins possible dans les manipulations nombreuses de l'usine, dans les résidus abondants que l'on rejette et dans les mélasses que l'on vend aux distilleries.

Aussi un contrôle sévère est-il établi.

Les betteraves sont lavées et séchées le mieux possible avant leur mise en œuvre, puis pesées. Cette pesée se fait d'ailleurs sous les yeux de la régie, car c'est sur le poids de la betterave que se prélève l'impôt.

Connaissant le poids des betteraves reçues et leur richesse, on en déduit le poids de sucre entré dans l'usine. En additionnant le poids de sucre terminé, celui constaté dans les résidus et celui qui reste dans les mélasses, on doit retrouver rigoureusement le même chiffre que celui contenu dans la betterave. Il y a cependant une petite différence, dite *pertes indéterminées*, assez constante dans chaque usine, toujours très faible. Mais si l'on constate à un certain moment de la fabrication une perte notable, on en recherche immédiatement la provenance, ce qui n'est parfois pas très facile, et ce qui force à faire des analyses nombreuses de jus, sirops, eaux de condensation, etc., jusqu'à ce qu'on découvre où gît le mal.

L'extraction du jus de la betterave se fait aujourd'hui exclusivement au moyen de la *diffusion*. L'atelier des presses a complètement disparu partout. Ce n'est plus qu'un souvenir que l'on ne regrette pas.

La batterie de diffusion se compose d'une série de cylindres verticaux, au nombre de 14 ou 16, ayant une capacité de 30 à 40 hectolitres, avec porte en haut et en bas, et appareils de chauffage ou *calorisateurs*, pour le jus en circulation, entre chaque diffuseur. La betterave, coupée en lamelles fines comme de la julienne, par des *coupe-racines* puissants, est introduite dans chacun de ces diffuseurs successivement. Un courant d'eau qui traverse toute la bat-

terie *diffuse* le sucre contenu dans la cossette et s'en charge de plus en plus, jusqu'à avoir à 1° densimètre près la composition du jus normal de la betterave.

La batterie doit être surveillée très attentivement au point de vue de la constance absolue dans le poids de betteraves introduit dans chaque diffuseur, de la température du jus, de la quantité de liquide tiré, de l'épuisement des cossettes rejetées et de l'eau rejetée également. Jus, cossettes et eau sont souvent analysés pour s'assurer de leur valeur.

Le jus de diffusion est plus pur que le jus de presse. On le traite de même. Il est chaulé, puis carbonaté deux fois. Seulement, s'il n'y a pas de changement apparent dans ces opérations, il y a une modification réelle dans le mode de travail. En effet, tandis qu'on carbonatait les jus de presse à froid, pour ainsi dire, les jus de diffusion, au contraire, sont chauffés en présence de la chaux avant la carbonatation. De plus, la fin de la saturation de chaque chaudière est contrôlée par l'analyse.

A cet effet, l'ouvrier a en permanence devant lui une burette graduée à emplissage rapide contenant une liqueur acide titrée. Il doit essayer la fin de chaque opération avec une teinture indicatrice de phtaléine et sa liqueur titrée. Le chimiste lui indique à quel degré de la burette il doit s'arrêter, et de temps en temps il contrôle les épreuves de l'ouvrier.

La totalité des jus, après première et seconde carbonatations, passe aux filtres-presses. On a totalement abandonné le système de la décantation usité autrefois. On a reconnu, en effet, que plus on travaillait vite et chaud, meilleurs étaient les rendements. On a donc supprimé autant que possible tous les bacs intermédiaires.

Les filtres-presses ont donc pris beaucoup plus d'importance qu'autrefois dans les sucreries. Aussi leur forme s'est-elle modifiée. Leurs cadres ont 1 mètre de côté, et l'on compte 50 tourteaux par filtre. Il y a même des filtres-presses *monstres* de 100 plateaux. Ces grands filtres-presses travaillent plus longtemps, par conséquent fournissent moins de jus trouble à la mise en marche, et ils occasionnent moins de perte de calorique et de temps.

Les jus, sortant des filtres-presses passent ensuite sur les *filtres-mécaniques*. Cette opération ne date que de quelques années et s'est substituée à la filtration sur le noir.

Il y a longtemps qu'en France on a abandonné le noir animal. C'est encore un atelier qui n'existe plus qu'en souvenir. Les autres pays ont suivi la France. La raison de la disparition du noir animal

est l'excellence du travail de la carbonatation. Il faut rendre justice à la France, car c'est ici que l'épuration du jus a toujours été la mieux comprise. En Allemagne, malgré des betteraves de meilleure qualité, on est obligé de faire trois carbonatations pour avoir un jus bien épuré, parce qu'on n'en fait aucune bonne. La première carbonatation est la seule qui épure le jus. En France, on la soigne tout particulièrement, et c'est pourquoi on a pu si vite supprimer le noir. De plus on a reconnu que pour avoir de bons sirops, il fallait qu'aucune trace d'écume ne restât dans le jus après chacune des carbonatations ; et alors on a filtré les jus après la première et après la seconde carbonatation sur des toiles disposées ingénieusement dans des appareils appelés *filtres-mécaniques*. Mais ces filtres ne marchent bien qu'autant que la toile est bien choisie.

Aujourd'hui, on filtre jus et sirops sur toile, et l'on s'est aperçu que quelque beau et limpide que paraisse un liquide, il abandonne encore dans ces filtres des dépôts gluants abondants. Ces dépôts enlevés, tout le reste du travail marche mieux. Le noir animal n'avait d'ailleurs pour ainsi dire pas d'autre action.

Indépendamment des deux carbonatations, dans certaines usines, on *sulfite* les jus, c'est-à-dire qu'on les traite par un barbottage de gaz sulfureux. On sature ainsi certaines bases, précipite certaines matières organiques, empêche la coloration des sirops. Quand le gaz sulfureux est bien appliqué, il rend quelques services, mais c'est un adjuvant qui n'est pas indispensable pour faire un bon travail.

L'évaporation se fait toujours dans les appareils à effets multiples dans le vide. Mais ces appareils, qui étaient partout en France à triple effet autrefois, à double effet seulement en Allemagne, ont pris aujourd'hui une importance capitale dans les sucreries modernes.

Les appareils que l'on emploie maintenant sont presque tous à quadruple effet, voire même à quintuple effet, et le temps n'est pas éloigné où le sextuple effet s'imposera à son tour.

La raison de cette multiplication des effets est due au rôle nouveau qu'a pris l'appareil d'évaporation depuis quelques années sous l'inspiration de M. Rillieux, qui fut, en 1830, l'inventeur du triple effet lui-même, et qui est mort récemment.

L'appareil d'évaporation fournit aujourd'hui la vapeur nécessaire à tous les points de l'usine où il y a des chauffages à effectuer, chacun des corps de l'appareil étant considéré comme un générateur de vapeur au même titre que les chaudières chauffées par le charbon. C'est ainsi que la diffusion et les jus chaulés avant la

première carbonatation sont chauffés avec de la vapeur prise sur le deuxième et le troisième corps. Les jus de deuxième carbonatation, les jus filtrés et les sirops sont réchauffés au moyen de la vapeur du premier corps. La vapeur nécessaire à la cuite est dérivée du premier et du deuxième corps. Bref, on n'emploie plus nulle part de vapeur directe dans l'usine ; c'est le quadruple effet qui fournit tous les chauffages.

Il en résulte une telle économie de combustible que la consommation de charbon s'est vue réduite de 30 0/0 de ce qu'elle était avec le triple effet ordinaire.

Mais l'appareil lui-même prend des proportions toutes différentes de ce qu'elles étaient auparavant. La première caisse qui fournit le plus de vapeur de toutes est considérable, ainsi que la deuxième, tandis que la troisième et quatrième sont de dimension beaucoup moindre, ce qui est tellement contraire aux idées reçues autrefois que les vieux praticiens ne peuvent plus s'y reconnaître !

Tous les jus à réchauffer circulent dans une batterie de réchauffeurs appropriés, organes nouveaux aussi en sucrerie.

Les jus sont évaporés à 30° Baumé. Ce sirop réchauffé, filtré sur toile, parfois sulfité, est cuit ensuite dans le vide.

Les chaudières à cuire dans le vide ont changé complètement de forme en Autriche, et ces nouveaux appareils commencent à se propager en France. Ils sont horizontaux et tubulaires comme les chaudières d'évaporation, et pour permettre de faire des *cuites serrées*, c'est-à-dire contenant peu d'eau, par conséquent très dures, le fond inférieur de l'appareil est mobile, et se déplace tout entier horizontalement pour laisser tomber la masse.

Le but de cette nouvelle disposition horizontale est de permettre d'introduire dans leur construction une très grande surface de chauffe, de manière à pouvoir se servir de la vapeur prélevée sur le premier et le deuxième corps du quadruple effet.

En général, la cuite se fait par la concentration du sirop sortant de la dernière chaudière de l'appareil d'évaporation, qui est à 25 ou 30° Baumé, et que l'on introduit par charges successives. Ces charges ont la propriété de faire naître dans la masse des cristaux de sucre qui se nourrissent pendant tout le temps de la cuite. C'est ce que l'on appelle la *cuite en grains*.

Une innovation curieuse vient de se produire dans le travail de la cuite en grains. C'est ce que l'on appelle la *cuite méthodique*.

Un Autrichien, M. Steffen, fort observateur, a remarqué que, au fur et à mesure que le grain se forme, le sirop s'appauvrissant en

sucre, devient de plus en plus impur, se rapprochant de la constitution de la mélasse finale qui ne peut plus cristalliser.

Introduire dans un tel milieu du sirop pur, c'est immobiliser une partie du sucre qu'il contient, tandis que si l'on faisait à ce moment les charges avec du sirop de même pureté, on nourrirait le grain sans augmenter la mélasse. Enfin, dans le même ordre d'idées, les dernières charges devraient se faire avec des sirops impurs se rapprochant de la composition de la mélasse elle-même.

Lorsque l'on conduit la cuite avec cette méthode, on obtient une masse noire qui, turbinée, donne directement le sucre blanc d'un côté et de la mélasse marchande de l'autre comme égoût.

Mais le turbinage oblige à des clairçages successifs qui refondent du sucre, aussi Steffen a-t-il abandonné cette pratique.

On sait, en effet, qu'ordinairement la masse cuite est turbinée; l'égout de turbinage est recuit et returbiné une seconde fois, et le second égout, recuit encore, abandonné six mois à la cristallisation spontanée dans des étuves ou *emplis*, est turbiné à son tour. Cela fait trois *jets* de sucre de qualité différente, avec la mélasse comme résidu.

Le but de Steffen étant de n'obtenir que du sucre blanc et de la mélasse en un seul jet, il opère comme suit : Les masses cuites, refroidies méthodiquement, et *en mouvement*, dans des malaxeurs, sont reçues dans des bacs ayant un double fond formé par une toile métallique. Une sucette aspire l'égout qui souille le grain, et celui-ci reste seul dans le bac. Pour nettoyer ce grain, qui retient encore de la mélasse interposée, on le lave avec une clairce un peu moins impure, que l'on suce de même manière, puis avec une troisième plus pure encore, et ainsi de suite, un nombre de fois considérable, jusqu'à ce que l'on clairce avec un sirop tout à fait pur. Alors on obtient dans le bac du sucre tout à fait blanc.

Les clairces successives servent à traiter les masses cuites suivantes, et l'excédent est réintroduit méthodiquement dans l'appareil à cuire comme il est dit plus haut.

Enfin le sucre, retiré humide des bacs de clairçage, est passé rapidement aux turbines pour enlever les dernières traces de clairce, puis séché dans de grands cylindres horizontaux tournants, où circule de l'air chaud, et enfin livré au commerce.

Le procédé Steffen supprime donc tout le travail des bas produits, et permet de fermer la sucrerie le lendemain du jour où la dernière betterave est passée au coupe-racine. Il est fort élégant, fonctionne très bien, mais il coûte cher à installer. Aussi peu de fabriques l'ont encore.

Poids du sucre dans 100 grammes d'eau.	Température du maximum de densité t_m.	Température de congélation.
6,182	1,035	—0,360
7,516	0,41	—0,439
8,245	0,08	—0,477
8,867	—0,17	—0,513
9,546	—0,50	—0,549
10,100	—0,825	—0,576
10,998	—1,25	—0,627
11,565	—1,425	—0,664

La formule d'interpolation est la suivante

$$t_m = 1,01438 - 0,48340\,P + 0,00082455\,P^2,$$

dans laquelle P exprime le poids de sucre dissous dans 100 grammes d'eau, reproduit très exactement les observations sur la température du maximum. L'*abaissement* de la température du maximum (au-dessous de la température du maximum pour l'eau pure) est sensiblement *8 fois* plus grand que l'abaissement du point de congélation.

Pour une série de solutions concentrées, l'auteur a trouvé les points de congélation suivants :

Poids du sucre dans 100 grammes d'eau.	Température de congélation.
15,005	—0,849
28,501	—1,599
40,106	—2,486
58,842	—3,407
65,37	—4,40
79,78	—5,63
105,72	—7,83
146,83	—11,81

Chaleurs spécifiques de quelques dissolutions de corps organiques ; F. L. PERROT [*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (3), t. **32**, p. 145, 254 et 337]. — Les chaleurs spécifiques de diverses solutions (naphtalène-monobromé dans le toluène, iodobenzène dans l'aniline, paradibromobenzène dans le toluène, éthane hexachloré dans le toluène, naphatalène dans le toluène) ont été déterminées par la méthode de Marignac ; de même aussi les chaleurs spécifiques des corps entrant dans ces mélanges. L'auteur arrive à cette conclusion que lorsqu'il n'y a pas réaction entre les corps formant la dissolution, la chaleur spécifique peut se calculer *a priori*

par la règle des mélanges, les deux corps conservant leur poids moléculaire habituel. Ce résultat est fort intéressant, car pour les dissolutions des électrolytes dans l'eau, cette règle n'est pas applicable, ainsi que M. Mathias l'a démontré antérieurement en étudiant les expériences de Marignac; il faut alors substituer aux poids moléculaires usuels d'autres poids moléculaires. Sans être très affirmatif sur ce point, il semble cependant que l'auteur envisage ses résultats comme apportant un nouvel argument en faveur de la conception de la dissociation électrolytique. P. G.

Sur la conversion du sulfure de mercure noir en sulfure rouge, ainsi que sur la densité et la chaleur spécifique de ces corps; W. SPRING (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. **28**, p. 238). — L'auteur a montré (*Ibid.*, t. **6**, p. 507) que les solides sont doués d'élasticité comme les gaz; sous la pression ils peuvent diminuer de volume, mais reprennent leur volume primitif lorsque l'effort extérieur cesse. Cependant lorsqu'un corps se présente sous plusieurs états allotropiques, la compression le transforme, dans des conditions données de température, en la variété la plus dense. Ainsi le soufre prismatique (1,9) se transforme en soufre octaédrique (2,05), l'arsenic amorphe (4,71) en arsenic cristallisé (5,73). La même transformation du sulfure noir de mercure (7,5) en sulfure rouge (8,2) n'avait pu être réalisée, quelle que fût la température et la pression. L'auteur a cherché la raison de cette lacune; il a pu la combler en partie.

La partie expérimentale du travail débute par des séries de déterminations des volumes spécifiques du sulfure noir, du sulfure rouge précipité (amorphe) et du sulfure rouge sublimé (cristallisé). Les déterminations sont faites à des températures variant entre 18 et 77°. Ces mesures conduisent à la conclusion que l'action de la chaleur est la même sur les trois variétés, avec une différence constante entre la densité du sulfure noir, d'une part, et celle des deux variétés rouges, d'autre part. Le rapport des poids spécifiques au poids de HgS montre que si la molécule du sulfure noir comprend 14 groupes HgS, le sulfure rouge en contient 15; ces chiffres renseigneraient sur le degré de polymérisation des deux variétés.

La courbe des chaleurs spécifiques est également la même pour le sulfure noir et le sulfure rouge.

Dans la dernière partie de son mémoire, l'auteur signale que la transformation du sulfure noir précipité en sulfure rouge par simple compression exigerait une pression dépassant ce qu'on peut réaliser en pratique. Les essais ont porté alors, non plus sur le sulfure noir

ordinaire, mais sur une variété noire plus dense obtenue par sublimation dans un courant de gaz inerte. Cette nouvelle variété possède à 17° un poids spécifique de 8,0395. La différence est donc faible avec le sulfure rouge, aussi se transforme-t-elle en ce dernier par la compression, même dans un mortier. Si donc la variété noire ordinaire n'a pu être transformée, c'est à cause de la grande différence qui existe entre les deux densités 7,5 et 8,2, ou mieux de la faible compressibilité de cette substance. M. D.

Du phosphoglycérate de calcium et d'un moyen pratique de le préparer; L. PORTES et G. PRUNIER [*Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. **29**, p. 393]. — Ce composé, dont l'importance thérapeutique grandit tous les jours, peut se préparer en maintenant à 100-110° pendant six jours 3 kilogrammes d'acide phosphorique liquide à 60 0/0 et 3^{kg},600 de glycérine pure à 28°. On agite trois ou quatre fois par jour. La masse commence à se colorer au bout du deuxième jour et à émettre des vapeurs. Le cinquième jour, elle est de couleur brune et cesse de fumer. Après refroidissement elle est visqueuse et transparente. On ajoute un lait de carbonate de calcium contenant 500 grammes de carbonate précipité dans 2 kilogrammes d'eau. Après un repos de deux ou trois heures, on ajoute à nouveau du lait de carbonate calcaire jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acidité soit saturée. Il faut environ deux ou trois jours pour cela. On filtre, on neutralise exactement la liqueur filtrée par un lait de chaux, on filtre encore et on précipite par de l'alcool à 90°. Le précipité se rassemble bien, on décante et on essore complètement dans l'eau froide, on filtre et on évapore à très basse température.

Le sel ainsi obtenu est une poudre blanche légèrement cristalline soluble dans 15 parties d'eau froide, presque insoluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool, et donnant à peine avec le molybdate la réaction de l'acide phosphorique.

L'analyse correspond à la formule

$$PhO^4CaC^3H^5(OH)^2 + 2H^2O.$$

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 DÉCEMBRE 1894.

Présidence de M. ENGEL, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. JOANNIS, chargé de cours à la Faculté des sciences, 11, rue Léopold-Robert, à Paris;

M. MALLÈVRE (Alfred), directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique à Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Vellefaux, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. DEMÔLON, pharmacien de première classe, à Bayonne;

M. GILLET (Camille), docteur ès-sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique);

M. LEDENT (Marcel), docteur ès-sciences, préparateur à l'Université de Liège.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. G. DESPREZ, pharmacien de première classe, 115, rue Saint-Honoré, présenté par MM. LENTREIT et BÉHAL;

M. THOMAS (Victor), 151 *bis*, rue Saint-Jacques, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. A. VANDEVELDE, assistant à l'Université, 9, rue du Vieux-Marché-au-Bétail, à Gand (Belgique), présenté par MM. DELACRE et BÉHAL;

M. ZORN, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon, présenté par MM. FRIEDEL et GENVRESSE;

M BRUNEL, lieutenant au 5e régiment d'artillerie, 3, rue des Moussolots, à Besançon, présenté par MM. FRIEDEL et GENVRESSE;

M. ALBERTO D'AGUIAR, docteur en médecine, au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal), présenté par MM. FRIEDEL et FERREIRA DA SILVA;

M. WENCESLAU DA SILVA (A.), au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal), présenté par MM. FRIEDEL et FERREIRA DA SILVA;

M. FAVREL, licencié ès sciences physiques, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Bordeaux, présenté par MM. BARTHE et HALLER.

La Société a reçu :

A la date du 24 décembre, un pli cacheté de M. TRILLAT, 3, rue Franklin;

A la date du 28 décembre, un pli cacheté de M. L. BOURGEOIS, 1, rue du Cardinal-Lemoine; et un pli cacheté de M. BÉHAL, 111, boulevard de Port-Royal.

M. le Président annonce que la Société a reçu avis du ministre de l'Instruction publique que le Congrès des Sociétés savantes aurait lieu, le 16 avril prochain, à 2 heures précises, à la Sorbonne.

Les délégués, qui désirent s'inscrire, doivent présenter leurs mémoires *in extenso* avant le 1er février.

M. DELÉPINE propose une formule nouvelle de l'hexaméthylènetétramine basée sur : 1° la cryoscopie de cette base; 2° sa destruction par les acides; 3° la nature de sa fonction basique; 4° ses dérivés substitués, notamment les nitrosés et leur destruction par les acides.

La cryoscopie dans l'acide acétique donne $M = 130$ et $M = 137$. Cette valeur diminue avec le temps et cette diminution est due à l'hydratation de la base, comme le démontre le réactif de Nessler.

L'acide chlorhydrique donne l'hydratation

$$C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O = 6CH^2O + 4AzH^3.$$

L'iodure d'éthyle donne un produit $C^6H^{12}Az^4C^2H^5I$ qui est un ammonium quaternaire.

Le dérivé nitrosé de Griess, traité par l'acide acétique concentré, donne la réaction

$$2(CH^2)^5(AzO)^2Az^4 = (CH^2)^6Az^4 + 4CH^2O + 4Az^2$$

et celui de Mayer, pour lequel il propose le poids moléculaire $(CH^2 = Az\text{-}AzO)^4$ donne

$$C^4H^8Az^8O^4 = 4CH^2O + 4Az^2.$$

Enfin, l'hydrogénation, contradictoirement avec les faits précédemment annoncés, donne de la triméthylamine et de l'ammoniaque.

La formule

$$CH^2\begin{matrix}\diagup Az\text{———}CH^2\text{———}Az\diagdown \\ >CH^2 \quad\quad CH^2< \\ \diagdown Az\text{———}CH^2\text{———}Az\diagup\end{matrix}CH^2$$

rend compte de tous ces faits, entre autres de la formation d'hexaméthylènetétramine avec le dérivé dinitrosé. On a :

$$CH^2\begin{matrix}\diagup Az\text{———}CH^2\text{———}Az\text{-}AzO \\ >CH^2 \quad\quad CH^2< \\ \diagdown Az\text{———}CH^2\text{———}Az\text{-}AzO\end{matrix} = CH^2\begin{matrix}\diagup Az\text{—}CH^2\text{-} \\ >CH^2 \\ \diagdown Az\text{-}\end{matrix} + 2Az^2 + 2CH^2O.$$

Quant à la formation de triméthylamine par hydrogénation, elle s'explique facilement et est inexplicable avec les formules précédemment publiées.

M. Cambier, au nom de M. Brochet et au sien, propose pour l'hexaméthylènetétramine la formule de constitution suivante :

$$Az\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}Az{=}CH^2 \\ \text{—}CH^2\text{-}Az{=}CH^2, \\ \diagdown CH^2\text{-}Az{=}CH^2\end{matrix}$$

qui répond aux principales propriétés de ce corps et explique facilement les principaux sels, les dérivés d'addition bromés et les dérivés di et trinitrosés décrits jadis par F. Mayer.

Les auteurs ont également étudié la transformation de l'hexaméthylènetétramine en monométhylamine, en di et en triméthylamine. Contrairement aux affirmations de M. Delépine et de M. Trillat, ce n'est pas par hydrogénation que cette transformation se produit, mais bien par un simple dédoublement, avec départ d'anhydride carbonique.

M. Villiers montre que les réactions attribuées autrefois à l'*état naissant* peuvent être expliquées par une hypothèse qui consiste à supposer que les corps, au moment de leur mise en liberté, peuvent exister sous un état plus ou moins instable, qu'il propose de désigner sous le nom d'*état protomorphique*. Ils posséderaient un excès d'énergie, qu'ils perdraient en se transformant, soit après un temps plus ou moins long, soit d'une façon presque immédiate, en leur état définitif, sous lequel seulement nous les connaîtrions, dans ce dernier cas. Cet état protomorphique doit correspondre probablement à un degré inférieur de condensation, que l'on peut représenter, par exemple, pour l'hydrogène et l'oxygène, en sup-

posant que les atomes de ces corps ne se sont pas encore soudés, pour constituer les molécules.

Il est impossible d'admettre qu'une réaction soit déterminée par une autre réaction exothermique simultanée, sans admettre soit une transformation de la chaleur, soit un état particulier des corps, au moment de leur mise en liberté.

Cette seconde hypothèse, qui est beaucoup plus probable dans un milieu homogène, explique les réactions produites par d'autres réactions indépendantes des premières et, en particulier, la formation des corps endothermiques, lorsque cette formation n'est pas la condition nécessaire de la formation d'autres composés exothermiques. Les composés endothermiques pourront ainsi être considérés comme de véritables composés exothermiques, dans la constitution desquels entrent des corps à l'état protomorphique.

C'est sous l'état protomorphique que doivent souvent exister les éléments dans la constitution des corps composés. Cette idée est conforme à l'hypothèse admise pour la constitution des molécules et à l'anomalie que présentent les propriétés physiques des composés gazeux du carbone, déjà signalée et expliquée par M. Berthelot.

M. Maumené rappelle qu'il a donné de l'état dit naissant une définition qui lui paraît absolument conforme aux faits et bien plus simple que celle dont M. Villiers vient de parler.

Cette définition permet de prévoir des actions inattendues ; par exemple, l'acide azotique à 10HO, mis en contact avec l'étain dans les conditions de la loi de contact, donne du protoxyde d'étain pur, brun, facile à convertir en SnO^2 à froid dans l'acide azotique de même concentration. Il se fait beaucoup d'H^3Az.

L'état dit naissant est l'*état liquide* avec la densité même du liquide où se produit l'isolement du corps actif.

M. Haller présente, au nom de M. Arth, une communication sur l'utilisation des gaz de hauts-fourneaux.

M. Arth a eu l'occasion d'analyser les eaux de lavage de ces gaz, lavés par le procédé de M. Gredt, ingénieur aux usines d'Esch (Luxembourg), et a constaté que les sels provenant de l'évaporation de ces eaux renfermaient :

Iode	1.43 %
Chlore	45.94
Potassium	13.12
Calcium	4.62

D'après ces chiffres, on pourrait récupérer environ 100 kilogrammes de ces sels calcinés par 100 tonnes de fonte produite ;

100 tonnes de fonte correspondraient donc à $1^{kg},869$ d'iodure de potassium, plus $24^{kg},22$ de chlorure de potassium.

M. Haller présente une seconde note de M. A. Guntz sur les fluorures acides de potassium et d'argent, dont l'auteur a déterminé les chaleurs de formation.

M. Haller, en oxydant le benzyl et le benzylidène-camphre, a obtenu de l'acide camphorique.

M. Ferrand a obtenu trois sulfophosphures par la méthode indiquée par M. Friedel :

Le thiohypophosphate de zinc $P^2S^6Zn^2$, composé jaune cristallisé dans le système hexagonal ;

Le thiohypophosphate de cadmium, composé jaune orangé cristallisé en lamelles. Il est biaxe, et l'angle de ces deux axes est si faible qu'on ne voit en lumière convergente que ses deux ellipses ;

Le thiohypophosphate de nickel $Ni^2S^6P^2$ est obtenu en chauffant le sulfure de nickel, le soufre et le phosphore en tube scellé. Il est noir, cristallisé dans le système hexagonal.

M. Lespieau propose de nommer les composés présentant des C asymétriques en distinguant deux suites de nombres relatifs aux fonctions, suivant que ces fonctions sont situées au-dessus ou au-dessous de la chaîne. Le glucose serait ainsi le hexanepentol 246,35-al, la 6e fonction alcoolique étant par convention comme si elle était au-dessus.

M. Brochet a fait réagir le chlore sur les alcools secondaires de la série grasse ; avec l'alcool isopropylique, il a obtenu directement l'acétone tétrachlorée disymétrique $CH^2Cl.CO.CCl^3$ sans chlorure d'isopropyle et sans acétones chlorées inférieures. La constitution de cette chloracétone a été établie par l'action des alcalis, qui donnent du chloroforme et un mélange de mono- et de trichloracétate. Avec l'alcool octylique secondaire, il se forme une pentachloracétone octylique qui paraît devoir répondre à la formule $C^5H^{11}.CCl^2.COCCl^3$.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Un cours autographié de M. A. Reychler, professeur à l'Université libre de Bruxelles, intitulé : *Les théories physicochimiques.*

SÉANCE DU 11 JANVIER 1895

Présidence de M. SCHEURER-KESTNER.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. G. DESPREZ, pharmacien de première classe, 115, rue Saint-Honoré;

M. THOMAS (Victor), 115 *bis*, rue Saint-Jacques, Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. VANDEVELDE (A.), assistant à l'Université, 9, rue du Vieux-Marché-au-Bétail, à Gand (Belgique);

M. ZORN, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon ;

M. BRUNEL, lieutenant au 5e régiment d'artillerie, 3, rue des Mousselots, à Besançon;

M. ALBERTO D'AGUIAR, docteur en médecine, au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal);

M. WENCESLAU DA SILVA (A.), au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal);

M. FAVREL, licencié ès sciences physiques, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Bordeaux.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. S. W. MUURLING (F.), à La Haye, Zoutman straat, 1, présenté par MM. BÉHAL et CHARRON;

M. BUART (Charles), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Guatemala), présenté par MM. BROCHET et CAMBIER;

M. GUÉRIN (René), chimiste à la Monnaie de Guatemala, présenté par MM. BROCHET et CAMBIER;

M. CAVALIER (Jacques), maître de conférences à la Faculté de Rennes, présenté par MM. JOLY et SIMON;

Sont proposés pour être membres résidents :

M. GOELZER, préparateur au lycée Buffon, présenté par MM. ENGEL et LAPRESTÉ.

M. CHABAUD (Victor), rue de la Sorbonne, présenté par MM. LE BEL et A. BÉHAL.

M. SCHEURER-KESTNER lit le rapport suivant :

Rapport présenté au nom du conseil de la Société chimique le 11 janvier 1895.

Messieurs, la souscription, entreprise sous vos auspices, dans le courant de l'année dernière, a produit une somme de 128,900 francs, comprenant :

1 souscription de		10,000 fr.
5 — de		5,000
3 — de		3,000
19 — de		2,000
38 — de		1,000
14 — de		500
7 — de	100 à	200

Enfin, une souscription de 1,500 francs, formant le reliquat des opérations du comité 19 de l'exposition de Chicago et que nous devons au dévouement à notre Société de son président, M. Adrian.

Nous avons trouvé un concours précieux et efficace auprès de MM. Adrian, Léo-Vignon et Lindet; nous vous proposons de leur voter des remerciements.

Les souscripteurs étant unanimes à demander que les fonds de la souscription soient considérés comme un capital ne pouvant être aliéné et dont les revenus seuls doivent être employés aux besoins courants de notre Société, votre conseil vous demande de consacrer leur volonté par un vote et de prendre ainsi un engagement qui devra toujours être respecté par les membres, présents et futurs, de la Société chimique de Paris. C'est à cette condition seulement qu'ils pourront se regarder comme étant les légitimes propriétaires dudit capital.

Les souscripteurs ont aussi exprimé le désir que la place réservée dans nos *Bulletins* aux travaux et comptes rendus de chimie industrielle ne soit pas restreinte à ce qu'elle est aujourd'hui. Votre conseil verra dans quelle mesure il lui sera possible de donner satisfaction à ce désir.

Vous savez, Messieurs, que votre président s'est adressé exclusivement aux industriels, dans l'appel qu'il a fait aux souscripteurs. Sauf une ou deux exceptions, les sommes recueillies proviennen de leur générosité seule. Ils ont donc répondu avec empressement à nos espérances, et nous leur devons un témoignage de vive reconnaissance que nous les prions de trouver à cette place.

Votre conseil a décidé de convertir le capital souscrit en obliga-

tions de chemins de fer; elles ont été acquises par le soin de votre président, à qui toutes les souscriptions avaient été versées, et remises entre les mains de votre trésorier.

Le capital, transformé en obligations, assure à notre Société une rente annuelle de 4,175 francs. Nous avons atteint, ainsi, le résultat que nous désirions obtenir. C'est l'avenir assuré à notre Société, mais à la condition, toutefois, que nos dépenses annuelles ne dépassent pas les limites actuelles et que nous nous gardions d'un entraînement provoqué par l'état moins obéré de notre situation; car nous sommes loin encore d'être arrivés à la richesse. La prévoyance et la sagesse nous ordonnent de n'améliorer les conditions matérielles de notre *Bulletin*, ainsi que de sa rédaction, que proportionnellement aux nouvelles ressources provoquées par l'augmentation du nombre sans cesse croissant de nos collègues et des abonnements à notre publication.

Votre conseil obéit à un devoir de reconnaissance qu'il lui est bien doux de remplir, en rappelant que nos premiers souscripteurs ont été les industriels habitant notre chère Alsace, et dont les dons atteignent un total de près de 30,000 francs.

Votre conseil vous demande donc, Messieurs, de consacrer par votre vote unanime les termes du présent rapport.

Le Président,

A. Scheurer-Kestner.

Le Président met aux voix les conclusions du rapport qui est adopté à l'unanimité.

M. Lauth rappelle quelle a été l'activité infatigable du président. Il propose d'offrir à M. Scheurer-Kestner, en témoignage de reconnaissance, une médaille d'argent d'un grand module à l'effigie de Lavoisier et qui porterait une inscription appropriée. La Société vote avec acclamations la proposition de M. Lauth.

M. Scheurer-Kestner remercie vivement la Société en disant que la médaille sera pour lui un doux souvenir.

M. Friedel présente une note de M. Athanasesco sur les nitrates basiques.

M. Lescœur a envoyé une note sur la recherche et la séparation de l'acide chlorhydrique libre et des chlorures.

M. Monnet a envoyé une note sur un appareil à distillations fractionnées.

Il est procédé au renouvellement partiel du bureau et du conseil.

M. Maquenne est nommé président pour 1895.

MM. Béchamp et Suilliot sont nommés vice-présidents pour deux ans.

M. Verneuil est nommé secrétaire pour deux ans.

M. Lindet est nommé vice-secrétaire pour deux ans.

Sont nommés membres du conseil :

MM. Scheurer-Kestner, Engel, Adrian et Joly.

En conséquence, le bureau et le conseil sont ainsi constitués pour 1895 :

Président : M. Maquenne.
Vice-présidents : MM. Moissan, Wyrouboff, Béchamp et Suilliot.
Secrétaires : MM. Béhal et Verneuil.
Vice-secrétaires : MM. Bigot et Lindet.
Trésorier : M. Petit.
Archiviste : M. Cloëz.
Membres du conseil : MM. Le Bel, André, Tanret, Riban, Friedel, Schutzenberger, A. Combes, Hanriot, Scheurer-Kestner, Engel, Adrian, Joly.
Membres du conseil non résidents : MM. Péchiney, Buisine, Haller et Barbier.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 17. — Essai de nomenclature de quelques isomères stéréochimiques; par M. R. LESPIEAU.

La nomenclature adoptée au Congrès de Genève indique par des chiffres la position des différentes fonctions présentées par un même corps. En adoptant pour écrire ces chiffres un ordre spécial, on peut sans complication différencier les isomères stéréochimiques dans un grand nombre de cas.

On sait que deux corps dont l'isomérie tient à des dispositions différentes des mêmes radicaux autour d'un carbone asymétrique peuvent être représentés par deux formules planes différentes, si on admet que deux formules composées des mêmes groupes

d'atomes ne représenteront pas le même corps quand il sera impossible d'amener ces deux formules à coïncider par de simples mouvements dans le plan.

Exemple, les deux glycols :

```
          H                      H
          |                      O
CH²OH-C-CH³,          CH²OH-C-CH³.
          O                      |
          H                      H
```

En fait, cela revient à distinguer la chaîne, ce qui est en-dessus et ce qui est en-dessous. Il est facile d'introduire cette distinction dans l'écriture : on indique la place des groupes par des chiffres, en numérotant d'abord les groupes situés en-dessus, puis ceux situés en-dessous et séparant les deux suites par une virgule.

Le côté de la chaîne, par lequel on devra commencer, a déjà été fixé par le Congrès de Genève, il sera commode pour s'y reconnaître d'écrire toujours l'origine à gauche.

Quand il n'y a dans la molécule qu'un seul carbone asymétrique, la nomenclature n'offre aucune difficulté. Il suffira, si cela est utile, d'indiquer le sens de la rotation de la lumière. Il n'en est plus de même dans le cas de carbones asymétriques multiples.

Prenons comme exemple le cas des sucres aldéhydiques en C^6. Ils présentent une position alcoolique primaire CH^2OH, appartenant à la chaîne. Pour plus de simplification, nous écrirons son numéro dans la première suite.

Le d.-glucose

```
       OH  H   OH  OH
       |   |   |   |
CHO-C—C—C—C-CH²OH,
       |   |   |   |
       H   OH  H   H
```

devient l'hexanepentol-2456,3-al.

Le l.-mannose

```
       OH  OH  H   H
       |   |   |   |
CHO-C—C—C—C-CH²OH.
       |   |   |   |
       H   H   OH  OH
```

devient l'hexanepentol-236,45-al.

Les seize isomères se distinguent ainsi sans ambiguïté.

On reconnaîtra de suite les inverses optiques : En effet, leurs formules se déduisent l'une de l'autre dans le plan en prenant la

symétrique de l'une par rapport à une droite ; par exemple, la droite sur laquelle est disposée la chaîne ; en d'autres termes, en permutant le dessus avec le dessous. Dans la notation indiquée, cela revient, sauf pour le n° 6, à permuter les deux séries.

C'est ainsi que l'inverse optique du l.-mannose-236,45 est le d.-mannose

$$\begin{array}{rccccl} & H & H & OH & OH & \\ & | & | & | & | & \\ CHO- & C - & C - & C - & C & -CH^2OH, \\ & | & | & | & | & \\ & OH & OH & H & H & \end{array}$$

c'est-à-dire l'hexanepentol-456,23-al.

Si tous les OH étaient en-dessus, on mettrait la virgule à la fin

Hexane-pentol 23456-al,

réservant l'absence de virgule pour le cas où l'on ne voudrait pas donner d'indication stéréochimique.

Quant aux rapports de dérivation de deux corps entre eux, ils ne sont pas très difficiles à suivre. Supposons, par exemple, qu'ayant hydrogéné du glucose, on tombe sur un alcool hexatomique ; cet alcool

$$\begin{array}{rccccl} & OH & H & OH & OH & \\ & | & | & | & | & \\ CH^2OH- & C - & C - & C - & C & -CH^2OH, \\ & | & | & | & | & \\ & H & OH & H & H & \end{array}$$

sera l'hexanehexol-12456,3 en convenant, par exemple, que toute fonction placée dans la chaîne sera, pour simplifier, écrite comme si elle était en-dessus.

Une légère difficulté se présente : les deux bouts de la chaîne deviennent identiques et l'on peut numéroter à partir de l'un comme de l'autre. Cet inconvénient ne provient pas de la convention proposée ici ; il est, d'ailleurs, très simple de s'y reconnaître. La formule précédente devient en la faisant tourner de 180° dans le plan.

$$\begin{array}{rccccl} & H & H & OH & H & \\ & | & | & | & | & \\ CH^2OH- & C - & C - & C - & C & -CH^2OH, \\ & | & | & | & | & \\ & OH & OH & H & OH & \end{array}$$

soit l'hexanehexol-146,235.

Or, ces deux hexanehexols sont identiques.

Supprimons dans les deux suites 12456,3 et 146,235 les nom-

bres 1 et 6 relatifs aux extrémités, il reste 245,3 et 4,235 ; retournons la deuxième et additionnons avec la première :

$$\begin{array}{r} 3{,}245 \\ 4{,}532 \\ \hline \text{on trouve}\quad 7{,}777 \end{array}$$

les deux virgules doivent être dessous l'une de l'autre et la somme doit se composer uniquement de 7 (6 + 1). Cette condition est évidemment nécessaire et suffisante pour l'identité de deux composés de ce genre.

On peut ainsi se rappeler que l'hydrogénation des deux hexanepentolal-2456,3 et 46,235 (d.-glucose et d.-gulose) fournira le même hexanehexol ; il en serait de même pour les hexanepentolal-2356,4 et 3,2456 (l.-gulose et l.-glucose).

Nous avons pris l'exemple des sucres en C^6, afin d'avoir de nombreux termes de comparaison, mais il est évident que le procédé s'étend à tous les cas où les formules planes rendent compte de l'isomérie avec les conventions rappelées au début. Le corps hypothétique

$$\begin{array}{c} \quad\ \ \text{Br}\quad \text{OH}\quad \text{H}\quad \text{Cl} \\ \text{CHO-}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-CH}^2\text{OH,} \\ \quad\ \ \text{H}\quad\ \ \text{H}\quad \text{Br}\quad \text{H} \end{array}$$

serait l'hexanechloro-5,-dibromo-2,4-diol-36,-al.

Dans un récent mémoire sur les sucres, M. Fischer vient de proposer une nomenclature écrite des isomères stéréochimiques. C'est ce qui m'a poussé à publier cette note, conçue depuis longtemps, mais qui me semblait trop peu importante pour faire l'objet d'une communication détachée.

Le procédé indiqué ici me paraît un peu plus simple que celui de l'éminent savant et il a, en outre, l'avantage de se prêter à une nomenclature parlée dans les cas usuels.

N° 18. — Appareil de laboratoire pour distillations fractionnées ; par M. P. MONNET.

Jusqu'à présent, il est considéré comme impossible d'obtenir par distillation fractionnée dans les laboratoires des séparations de liquides volatils mélangés, aussi complètes que celles produites dans les immenses appareils distillatoires à colonnes employés dans l'industrie.

L'appareil dont suit la description et le dessin est d'une construction facile et économique et donne des résultats comparables à ceux des grands appareils industriels.

Comme exemple, ainsi qu'on le verra plus loin, il est possible, d'un mélange contenant parties égales d'eau et d'alcool, de retirer ce dernier en majeure partie à 95° centésimaux en opérant sur 300 centimètres cubes de liquide seulement.

Quel que soit, du reste, la teneur en alcool du mélange aqueux, il est possible, suivant la rapidité de la distillation, d'obtenir d'emblée l'alcool à une richesse variant de 90°-95° centésimaux, étant donné, bien entendu, que la quantité de liquide à distiller sera suffisante pour imprégner d'abord entièrement d'alcool concentré les globules métalliques de la colonne et atteindre ensuite le condensateur.

Description de l'appareil. — Il se compose d'un tube en verre de 1m,35 à 0m,40 de hauteur sur 28 à 35 millimètres de diamètre intérieur, rempli de grenaille métallique ou de fragments de verre ou de silex pour les liquides acides.

Le tube porte à sa partie inférieure un étranglement ou diminution de diamètre de 5 millimètres qui permet de le fixer par un bouchon ajusté au col d'un ballon de verre.

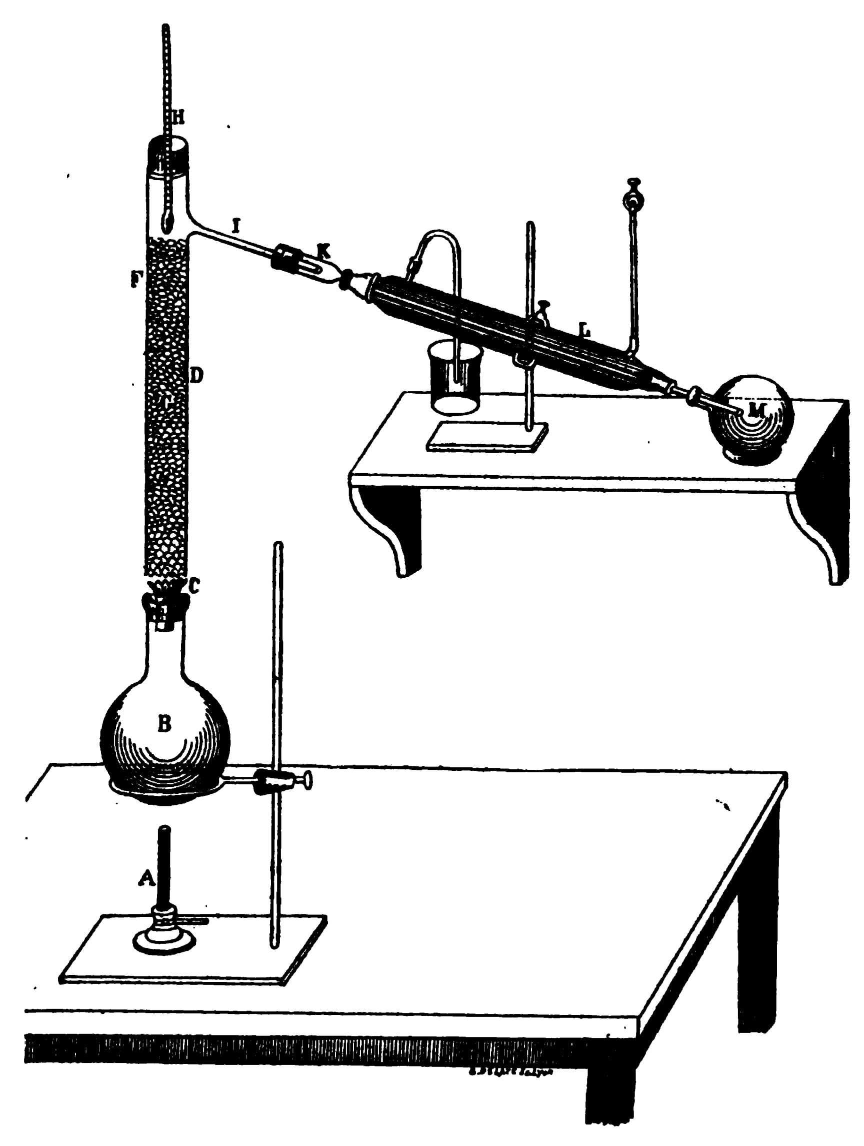
Au-dessus de la partie rétrécie se trouve un entonnoir de verre dont les bords sont ondulés pour permettre le retour des liquides non condensés, tout en retenant la grenaille métallique qui remplit le tube.

De préférence, on emploie du plomb de chasse ordinaire en raison de la facilité que l'on a de se le procurer à toutes les grosseurs voulues.

Le tube est rempli d'abord à moitié de sa hauteur environ, on glisse une rondelle de toile métallique en cuivre rouge, le restant du tube est rempli avec du plomb n° 6 d'un plus petit diamètre jusqu'à une distance de 25 millimètres au-dessous de la tubulure de départ des vapeurs; on peut, pour des liquides très volatils, augmenter la hauteur du tube ou colonne et y introduire successivement des plombs 4, 6, 8 et 10, chaque numéro étant séparé par la rondelle de toile métallique. Ces rondelles ont pour but de séparer les numéros des grenailles quand le tube est vidé pour le nettoyer.

Le tube porte à 5-6 centimètres environ de son orifice supérieur une petite tubulure de dégagement soudée, au moyen de laquelle on met la colonne séparatrice en communication avec un conden-

sateur quelconque, serpentin métallique ou tube de verre avec réfrigérant dans lequel peut circuler l'eau.



A, bec Bunsen; B, ballon de verre; C, entonnoir ondulé; D, rondelle en toile métallique; F, tube en colonne de verre; G, grenaille métallique; H, thermomètre; I, tubulure de dégagement; K, tube condensateur des vapeurs; L, réfrigérant plein d'eau froide; M, récipient.

Enfin, dans le bouchon qui ferme l'orifice supérieur du tube, on place un thermomètre dont la boule, placée immédiatement au-dessus des globules métalliques, mais sans les toucher, indique la température des vapeurs avant leur condensation.

Le chauffage se fait au moyen d'un bec Bunsen ordinaire et doit être très attentivement surveillé jusqu'au moment où la distillation est en marche normale.

Si le chauffage est trop actif au début, il peut arriver que les vapeurs dégagées en trop grande quantité avant que tout le métal intérieur soit échauffé, refoulent brusquement le liquide condensé dans la colonne et le projettent dans le récipient.

Pour les liquides facilement condensables, comme les hydrocarbures à point d'ébullition élévé, l'aniline, la toluidine, etc., il est bon d'entourer le ballon d'une toile métallique et la colonne elle-même doit être protégée contre un rayonnement trop intense par une enveloppe de gros papier fixé par des étiquettes gommées.

D'une manière générale, la puissance séparatrice de l'appareil est proportionnelle à la surface totale des fragments ou grenailles métalliques et au plus grand coefficient de conductibilité pour la chaleur des fragments formant la colonne.

Résultats obtenus avec un séparateur de 0^{m},35 de hauteur sur 35 millimètres de diamètre, garni moitié hauteur de plomb n° 4 et le surplus de plomb n° 6, séparés par une rondelle de toile métallique en cuivre rouge :

1° *Deux distillations d'alcool.*

1re distillation. — 300 centimètres cubes d'alcool à 52°,5 de l'alcoomètre centésimal déterminés à + 15° degrés centigrades, contenant, par conséquent, en volume :

	cc	
Alcool absolu........................	160,60	300^{cc}
Eau................................	139,40	

ont donné avec l'appareil par une distillation rapide :

	cc	
170^{cc},10 alcool à 91° centésimaux, soit en alcool absolu........................	143,75	160^{cc},6
36^{cc},80 alcool à 40°,5 centésimaux, soit en alcool absolu....................	13,83	
Perte................................	3,02	

2° distillation. — 300 centimètres cubes d'alcool à 46°,5 centésimaux contenant :

	cc	
Alcool absolu......	140,00	300^{cc}
Eau....................................	160,00	

ont donné avec le séparateur, par une distillation lente, 137 centimètres cubes alcool à 93°,5 centésimaux,

	cc	
137cc alcool à 93°,5 centésimaux, soit en alcool absolu	128,00	140cc
15cc alcool à 50° centésimaux...........	7,50	
Perte	4,50	

Avec un séparateur contenant quatre numéros de grenailles de plus en plus faibles, comme précédemment indiqué, on arrive à obtenir l'alcool jusqu'à 95° degrés centésimaux.

Pour arriver d'emblée à obtenir la concentration maximum de l'alcool, la grenaille contenue dans le tube doit être sèche; si elle est mouillée, il est nécessaire de distiller jusqu'au moment où la température indiquée par le thermomètre *ne s'abaisse plus.*

On enlève alors le bouchon auquel est fixé le thermomètre et on verse dans la colonne le liquide déjà distillé. Après cette opération, la température se maintient constante, et si l'on opère lentement et avec précaution, on atteindra les 95 0/0 de l'alcool total, puis le thermomètre montera très brusquement de 80° à 100°.

2° Distillation d'un mélange de :

	gr	
Benzène pure distillant entièrement de 80-81°	200	300gr
Toluène pur distillant entièrement de 110-111°	100	

On a obtenu :

			gr	
Partie distillant de 80-82°................			140	Benzène.
—	—	84-96°.................	45	70gr mélange de benzène et de toluène.
—	—	96-110°...............	25	
—	—	110-111°..............	50	90gr toluène.
Partie restant dans la colonne............			40	

La partie de 140 grammes benzène distillée dans un appareil ordinaire passe entièrement entre 1°,5; c'est donc du benzène entièrement pur.

La portion de 50 grammes, distillée dans un appareil ordinaire, distille entièrement entre 1° centigrade; c'est donc du toluène pur.

3° Distillation d'un mélange de :

			gr	
Alcool méthylique distillant de 63-64°......			200	300gr
Acétone distillant de 54,5-55°,5...........			100	
Partie distillant de 57-78°................			81	
—	—	58-61°,5.............	84	
—	—	61,5-64°.............	108	
Partie restant dans la colonne............			27	

Trois distillations semblables ont été faites chacune sur un mélange comme ci-dessus de 300 grammes.

A chacune on a séparé le produit distillant entre 57° et 58°, soit en tout, pour les trois, 243 grammes.

Ces 243 grammes, distillés dans l'appareil, ont donné à nouveau :

Acétone distillant de 54-56° 145gr

laquelle passe en un degré dans un appareil distillatoire ordinaire.

Soit 48,33 0/0 de toute l'acétone contenu dans le mélange primitif de 900 grammes.

Par des passages successifs dans l'appareil des autres portions fractionnées, on arriverait donc à la séparation complète de l'acétone et de l'alcool méthylique, sauf une partie intermédiaire assez faible.

4° Distillation d'un mélange aniline et orthotoluidine.

Aniline pure distillant entre un degré......	150gr	300gr
Toluidine pure distillant entre un degré....	150	

On a obtenu :

A. —	1re partie distillant de	182-184°	50gr	300gr
	2e — —	184-186°	116	
	3e — —	186-188°	23	
	4e — —	188-190°	14	
	5e — —	190-192°	22	
	6e — —	192-194°	50	
	7e —	Résidu et perte	25	

B. — La 2e partie, soit 116 grammes, a été distillée dans l'appareil et a donné :

1re partie distillant de	182-184°	77gr	116gr
2e — —	184-186°	14	
3e —	Résidu	25	

On a réuni les parties :

A. — N° 1 distillant de	182-184°	50gr	127gr
B. — N° 1 —	182-184°	77	

et on a obtenu :

C. — N° 1 distillant de 182-183°	98gr	127gr
Résidu	29	

C'est donc sur un mélange primitif de 300 grammes d'aniline et de toluidine à parties égales duquel, par trois distillations, on a retiré à l'état de pureté, environ 2/3 de l'aniline employée.

En séparant les résidus, on arrive également, par trois distillations comme ci-dessus, à obtenir la toluidine distillant entièrement entre 1° centigrade.

Ces alcaloïdes peuvent être considérés comme purs à 2 0/0 près, car l'addition de 2 0/0 de l'un à l'autre comporte une différence de moins de 1° centigrade à l'essai ordinaire par distillation, différence difficile à constater, vu les indications variables des thermomètres entre eux.

Cet appareil fonctionne très bien sous pression réduite.

N° 19. — Sur les fluorures acides de potassium et d'argent; par M. GUNTZ.

J'ai déterminé autrefois la chaleur de formation du fluorure acide de potassium et j'avais trouvé que la formation de ce sel acide dégageait une grande quantité de chaleur.

KF sol. + HF gaz = KF,HF sol........... +21^cal^,1

Ayant eu l'occasion de préparer les fluorures acides découverts par M. Moissan, j'ai mesuré leur chaleur de formation.

Pour cela, il suffit de mesurer la chaleur de dissolution de ces sels dans l'eau, car on connait la chaleur dégagée dans l'action de HF en excès sur les dissolutions de fluorure de potassium.

J'ai trouvé que

	cal
KF,3HF sol. + *n*Aq absorbe...............	— 8,6
KF,2HF sol. + *n*Aq absorbe...............	— 8,0

On peut en conclure que

	cal
KF sol. + 3HF gaz = KF,3HF sol...........	+47,1
KF sol. + 2HF gaz = KF,2HF sol...........	+35,2

Ou en rapportant ces données à l'acide fluorhydrique liquide et le fluorhydrate de potassium solide (conditions de préparation) on trouve

	cal
KF,HF sol. + 2HF liq. = KF,3HF sol.......	+11,6
KF,HF sol. + HF liq. = KF,2HF sol.......	+ 6,5

Ou en cherchant la chaleur fixée par l'addition successive de chaque molécule d'acide liquide on a

	cal
KF sol. + HF liq. = KF,HF sol.............	+13,9
KF,HF sol. + HF liq. = KF,2HF sol........	+ 6,5
KF,2HF sol. + HF liq. = KF,3HF sol.......	+ 5,1

On voit que ces quantités vont en décroissant, ce qui montre bien que leur stabilité tout en étant assez grande va cependant en décroissant avec le nombre des molécules d'acide fluorhydrique fixées. J'ai déterminé de même l'abaissement moléculaire de ces dissolutions par la méthode de Raoult. J'ai trouvé pour la solution de KF,3HF à la concentration de 1gr,698 pour 100 grammes un abaissement moléculaire de —82,6 ce qui prouve que la solution est presque complètement dissociée par l'eau. La solution KF,2HF m'a donné des résultats semblables. Ces résultats confirment ceux que j'avais obtenus par voie thermochimique.

Les analogies de l'argent et du potassium m'ont fait penser qu'on pouvait obtenir de la même façon que les fluorures acides de potassium des fluorures acides d'argent.

Si l'on projette dans de l'acide fluorhydrique liquide du fluorure d'argent anhydre, il se dissout en grande quantité en s'échauffant. En refroidissant ensuite dans le chlorure de méthyle, on obtient des cristaux blancs fumants à l'air qui sont le fluorhydrate AgF.3HF Au lieu d'employer le fluorure d'argent anhydre, qu'il est difficile d'avoir pur, il est plus facile de traiter le sous-fluorure d'argent par HF liquide qui le décompose en dissolvant le fluorure et laissant l'argent.

La tension de dissociation de ce composé est considérable à la température ordinaire aussi est-il difficile de l'avoir pur; en le desséchant à 0° dans un courant d'air parfaitement sec, jusqu'à ce qu'il commence à se colorer en jaune, on obtient le composé AgF.HF, comme l'a montré l'analyse.

Ce composé est également formé avec un dégagement de chaleur voisin de 2 calories.

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy.)

N° 20. — Sur quelques thiohypophosphates; par M. L. FERRAND.

J'ai obtenu par la méthode indiquée par M. Friedel 3 nouveaux sulfophosphures. Les thiohypophosphates de zinc, de cadmium et de nickel.

Je rappelle que cette méthode consiste à chauffer en tubes scellés un mélange des 3 corps constituants, suivant les proportions données par la formule probable du composé cherché. Pour éviter la rupture du tube scellé amené à la température de ramollissement du verre, on l'enferme dans une gaine en fer et on remplit l'espace libre avec du sable soigneusement tassé.

Le thiohypophosphate de zinc $P^2S^6Zn^2$ s'est formé en chauffant pendant quatorze heures au rouge un mélange de

	gr
Phosphore rouge	1,240
Soufre	3,840
Zinc	2,600

Lorsqu'après refroidissement j'ai brisé le tube, il était plein d'une masse de petites lamelles jaune clair, insolubles dans l'eau et se décomposant partiellement au contact de l'eau bouillante. Examinées au microscope, ces lamelles montrent l'existence d'angles de 120°, ce qui les fait appartenir au système hexagonal; elles sont malheureusement trop petites pour se prêter à un examen cristallographique complet. La densité de ces cristaux, prise dans le benzène et rapportée à l'eau, est égale à 2,2.

Ces cristaux ne sont pas attaqués par l'acide chlorhydrique ni par l'acide azotique, mais ils ne résistent pas à l'eau régale.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Calculé.
S	49.30 %	49.90 %
P	16.90	16.20
Zn	33.60	33.80
	99.80	99.90

Le thiohypophosphate de cadmium $P^2S^6Cd^2$ a été obtenu en chauffant pendant quarante heures le mélange de

	gr
Soufre	1,440
Phosphore	0,465
Cadmium	1,680

C'est un solide cristallisé jaune orangé. Il est biaxe, mais l'angle de ses deux axes est tellement faible qu'il est impossible de distinguer les lemniscates quand on examine les cristaux en lumière polarisée. Les premiers anneaux elliptiques sont même presque circulaires.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Calculé.
S	40.20 %	40.20 %
P	12.10	13.00
Cd	47.10	46.80
	99.40	100.00

Le thiohypophosphate de nickel $P^2S^6Ni^2$ n'a pas pu être préparé en partant du nickel métallique. En chauffant le mélange de métal,

de soufre et de phosphore, il ne se forme qu'une masse pâteuse composée d'un sulfure de phosphore et de phosphure de nickel. J'ai alors eu recours à l'action du soufre et du phosphore sur le sulfure de nickel pur obtenu par calcination du nickel dans la vapeur de soufre. Pour cela j'ai chauffé un mélange de

	gr
Sulfure de nickel	3,526
Soufre	2,500
Phosphore	1,210

au rouge pendant douze heures.

Après refroidissement, j'ai trouvé le tube plein d'une masse de petits cristaux grisâtres très brillants et appartenant au système hexagonal. Très difficilement attaqués par l'eau régale, j'ai dû les traiter par le chlorate de potassium et l'acide azotique lorsque j'ai voulu les dissoudre pour en faire l'analyse.

Celle-ci a donné les résultats suivants :

		Calculé.
S	51.80 %	51.70 %
P	16.90	16.70
Ni	31.80	31.70
	100.50	100.10

La densité de ces cristaux, prise dans le benzène et rapportée à l'eau, est égale à 2,4.

N° 21. — Action du chlore sur les alcools secondaires; par M. A. BROCHET.

I. — Autant l'action du chlore sur les alcools primaires est, ou du moins paraît compliquée, autant elle se simplifie dans le cas des alcools secondaires. Le chlore enlevant l'hydrogène au groupement CH.OH donne des acétones en même temps qu'il s'unit au carbone par substitution dans les groupes voisins; l'acide chlorhydrique formé n'agissant plus pour condenser le produit de la réaction avec l'alcool primitif, celui-ci est transformé intégralement.

II. *Alcool isopropylique.* — Lorsque l'on fait arriver un courant de chlore sec dans l'alcool isopropylique, le gaz est absorbé immédiatement; le liquide s'échauffe et il est nécessaire de refroidir très énergiquement au début. Dès que l'action commence à se ralentir, on arrête l'opération; le produit de la chloruration, soumis au fractionnement, donne une assez notable quantité d'alcool inattaqué saturé d'acide chlorhydrique, mais ne contient ni acétone,

ni chlorure d'isopropyle ; le thermomètre monte rapidement à 170°, puis la majeure partie distille entre 180 et 185°.

Le composé ainsi obtenu présente les caractères des acétones chlorées. Soumis à l'analyse il a donné :

	Trouvé			Calculé pour		
	I.	II.	III.	$C^3H^3Cl^3O$.	$C^3H^2Cl^4O$.	C^3HCl^5O.
C...........	17.9	»	18.2	22.28	18.37	15.62
H...........	1.4	»	1.5	1.86	1.02	0.43
Cl...........	72.0	71.9	72.6	66.95	72.45	77.01

Ces analyses indiquent évidemment une acétone tétrachlorée ; dans aucun cas je n'ai obtenu d'acétone chlorée inférieure, même dès les débuts de l'action du chlore.

La théorie prévoit l'existence de deux acétones tétrachlorées isomères, l'une dissymétrique, l'autre symétrique

$$(1) \qquad CH^2Cl.CO.CCl^3, \qquad\qquad CHCl^2.CO.CHCl^2, \qquad (2)$$

Il était intéressant de voir si le composé obtenu était formé uniquement par une de ces deux acétones ou par leur mélange.

Dans ce but je l'ai soumis à l'action de la potasse ; la lessive ordinaire produisant une action excessivement énergique et destructive, j'ai dû me servir d'une lessive étendue de 10 fois son volume d'eau ; malgré cette dilution, la solution s'échauffe sensiblement et brunit, l'odeur de la chloracétone disparaît et est remplacée par celle du chloroforme ; on agite vigoureusement pendant un certain temps, pour que l'action de l'alcali soit complète ; le liquide qui se dépose à la partie inférieure, séché sur du carbonate de potassium, distille entre 59 et 61°, il est formé uniquement de chloroforme, sans chlorure de méthylène, ce qui amène à considérer le produit de l'action du chlore sur l'alcool isopropylique comme composée exclusivement d'acétone tétrachlorée dissymétrique.

La liqueur alcaline a été portée à l'ébullition, après refroidissement, additionnée d'acide sulfurique et épuisée par l'éther ; on retire ainsi de la solution un acide liquide incristallisable, distillant entre 191 et 193° et donnant à l'analyse Cl=51.6 0/0. L'acide monochloracétique demande 37.6 et l'acide dichloracétique 55.0 ; l'acide obtenu semblerait répondre, par son analyse et ses propriétés, à l'acide dichloracétique $CHCl^2COOH$, ce qui amènerait à penser que cette acétone chlorée est dissymétrique. Mais il n'en est rien ; on sait, en effet, que l'acide monochloracétique (point de fusion 63°) et l'acide trichloracétique (point de fusion 55°), à l'état de mélange,

forment un liquide incristallisable, même à basse température, répondant par ses propriétés à l'acide chloré intermédiaire. La différence entre les points d'ébullition de ces trois acides chloracétiques n'est d'ailleurs que de 4 ou 5 degrés.

En chauffant un peu de l'acide obtenu par un excès de potasse, on ne tarde pas à constater la présence du chloroforme que l'on peut d'ailleurs mettre en évidence plus facilement par la formation de phénylcarbylamine ; ce qui démontre la présence du groupement CCl^3. L'acide obtenu est donc formé d'un mélange d'acide monochloracétique et d'acide trichloracétique en proportions à peu près équivalentes. Il résulte de ces faits que le composé primitif est l'acétone tétrachlorée dissymétrique sur laquelle la potasse peut agir indifféremment de deux façons.

$$CH^2Cl.CO.CCl^3 + KOH = CH^2Cl.COOK + CHCl^3,$$

$$CH^2Cl.CO.CCl^3 + KOH = CH^3Cl + CCl^3.COOK.$$

Cette acétone a été indiquée par Bouis et étudiée par M. C. Cloëz (1), qui l'obtenait comme terme final de l'action prolongée du chlore sur l'acétone ordinaire à la lumière diffuse. Il fallait alors l'extraire par distillation fractionnée dans le vide et le produit ainsi obtenu noircissait rapidement. Par l'action du chlore sur l'alcool isopropylique, on l'obtient directement pure ; un échantillon préparé en mai 1892 a conservé depuis sa limpidité parfaite. Par cette voie, l'acétone $CH^2Cl.CO.CCl^3$ peut être obtenue aisément en très grande quantité.

Elle réduit à froid et instantanément l'azotate d'argent ammonio-potassique, la liqueur de Fehling, le permanganate de potassium ; elle ne colore pas le bisulfite de rosaniline.

La combinaison avec la phénylhydrazine doit être faite en diluant considérablement les deux substances dans l'éther ; l'hydrazone qui se précipite est absolument blanche, mais elle brunit dans l'espace d'une minute ou deux ; elle se décompose vers 170°.

L'ammoniaque, même très étendue, attaque cette tétrachloracétone avec énergie. On obtient des quantités considérables de chlorure d'ammonium, la solution étant évaporée à sec et le résidu épuisé par l'éther, celui-ci ne laisse qu'une quantité presque insignifiante de monochloracétamide. Dans l'action de l'ammoniaque, on perçoit également l'odeur du chloroforme, mais il ne s'en forme que peu.

(1) Ch. Cloez, *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 9, p. 145.

Les propriétés physiques que j'ai trouvées pour cette chloracétone sont un peu différentes de celles admises jusqu'ici :

Point d'ébullition	183°
D_4^{15} (au lieu de 1.48)	1.624
n_D à 18°	1.497

Elle possède une odeur peu sensible à cause de sa faible tension de vapeur, mais qui se fait violemment sentir si on dilue l'acétone avec de l'éther. Elle est liquide à — 21° ; mise en présence de l'eau, elle donne du jour au lendemain un hydrate cristallisé $C^3H^2Cl^4O.4H^2O$ (Cl, 52.8 ; théorie, 53.4), fusible à 46° (au lieu de 39°, nombre souvent indiqué par les auteurs).

M. Friedel (1), en faisant réagir le brome sur l'alcool isopropylique, a obtenu du bromure d'isopropyle et un mélange d'acétones tri- et tétrabromées, mais sans bromoforme dont la présence dans les produits de cette réaction avait été signalée par Linnemann (2).

M. Etard (3), par ce même procédé, a obtenu seulement du bromure d'isopropyle et de la tribromacétone dissymétrique qui paraît être le premier terme formé dans la réaction, assez difficile d'ailleurs à limiter, l'opération devant être faite à une douce chaleur.

Avec le chlore, l'action est plus avancée ; le second groupe CH^3 est directement attaqué et, comme l'opération se fait à froid, l'éthérification n'a pas lieu.

III. *Alcool octylique secondaire.* — Un courant de chlore est rapidement absorbé par cet alcool qui se colore aussitôt en rouge, puis en jaune ; l'attaque devient bientôt moins énergique et il faut alors chauffer au bain-marie, on arrête l'opération, lorsque le gaz n'a plus d'action.

Si on essaye de rectifier à la pression ordinaire le liquide ainsi obtenu, il se décompose en donnant des produits irritant fortement les yeux ; la distillation dans le vide s'impose ; encore n'est-elle pas aisée, la viscosité du liquide le faisant soubresauter violemment ; on arrive cependant, sous la pression de 15 millimètres, à en recueillir une notable quantité passant entre 172 et 177°. Cette portion, qui possède tous les caractères des acétones, a donné à l'analyse :

		Calculé pour	
	Trouvé.	$C^8H^{12}Cl^4O$.	$C^8H^{11}Cl^5O$.
C.................	32.60	36.10	32.00
H.................	3.50	4.50	3.60
Cl.................	58.20	53.40	59.10

(1) C. Friedel, *Bull. Soc. chim.*, t. 3, p. 250.
(2) E. Linnemann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 136, p. 37.
(3) A. Étard, *Comptes rendus*, t. 114, p. 753.

C'est donc une acétone octylique pentachlorée. La légère décomposition qui se produit, même en employant la distillation dans le vide, explique le faible écart des analyses.

Quant à la constitution de ce corps, la formation de carbylamine par l'action de la soude et de l'aniline indique nettement la présence du groupe CCl^3, lequel doit être voisin de CO ; quant aux deux autres atomes du chlore, il est peu probable qu'ils soient séparés et éloignés de CO ; la formule de cette acétone pentachlorée paraît donc être la suivante :

$$C^5H^{11}.CCl^2.CO.CCl^3.$$

C'est un liquide incolore, oléagineux, bouillant vers 174°, sous la pression de 15 millimètres.

D_4^{15} 1.401
n_D à 21° 1.506

L'acétone octylique pentachlorée est incristallisable à — 21°, insoluble dans l'eau ; malgré cela elle possède une saveur brûlante et une odeur excessivement tenace et désagréable. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling, l'azotate d'argent ammonio-potassique, etc.

IV. — En résumé, l'action du chlore sur les alcools secondaires précités de la forme $R.CHOH.CH^3$ donne des acétones chlorées de la forme $R.CO.CCl^3$; il serait intéressant d'étudier l'action du chlore sur un alcool secondaire plus complexe afin de voir où se ferait la substitution du chlore.

(École de physique et de chimie industrielles.)

N° 22. — Sur quelques glycérines dérivées d'alcools allylés secondaires ; par M. H. FOURNIER.

M. Wagner a fait connaître (*Ber.*, t. 21) une méthode de préparation des glycérines par la réaction d'une solution de permanganate de potasse au 1/100e sur des alcools non saturés. J'ai transformé de même en glycérines divers alcools allylés secondaires que j'ai préparés pendant ces deux dernières années et que j'ai décrits dans plusieurs notes publiées dans les tomes 9 et 11 du *Bulletin de la Société chimique de Paris.*

Glycérine de l'éthylallylcarbinol

$$C^2H^5.CHOHCH^2.CHOHCH^2.OH.$$

16 grammes d'éthylallylcarbinol sont traités par 17 grammes de

permanganate de potasse au 1/100ᵉ en suivant exactement les indications données par M. Wagner. On obtient un liquide sirupeux, qui malgré les traitements successifs à l'alcool-éther et à l'éther absolu retient des sels. On le distille dans le vide, il passe à 190-192° sous la pression de 30 millimètres. C'est ce produit distillé qui a été soumis à l'analyse et qui a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{14}O^3$.
C	53.50	53.70
H	10.70	10.40

Cette glycérine est un liquide très épais, légèrement jaunâtre, doué d'une saveur un peu amère et bouillant à 190-192° sous la pression de 30 millimètres. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Ether triacétique. — 19 grammes de glycérine non distillée sont agités avec 50 grammes d'anhydride acétique.

Les deux liquides se mélangent avec un échauffement notable. Après quoi, on chauffe deux heures à 140° au bain d'huile et au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on lave à l'eau et au carbonate de sodium, on épuise par l'éther et on sèche sur du chlorure de calcium. Après avoir chassé l'éther à la pression ordinaire, on distille dans le vide. On obtient 14 grammes de liquide incolore, bouillant à 168-169° sous la pression de 20 millimètres. A l'analyse, il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{20}O^6$.
C	55.60	55.40
H	7.80	7.70

Cette triacétine est un liquide incolore, bien plus mobile que la glycérine dont elle dérive, bouillant à 168-169° sous la pression de 20 millimètres, et à 273-276° sous la pression ordinaire. Sa densité à 21° est 1,086.

Glycérine de l'isopropylallylcarbinol

$$\frac{CH^3}{CH^3}\!\!>CH.CHOHCH^2.CHOHCH^2.OH.$$

20 grammes d'isopropylallylcarbinol sont traités par un poids égal de permanganate de potasse au 1/100ᵉ. Le liquide sirupeux obtenu est distillé dans le vide ; la moitié passe à 195-200° sous la pression

de 30 millimètres, et après rectification à 194-197°. Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{16}O^3$.
C	56.90	56.70
H	11.10	10.80

Cette glycérine est un liquide épais un peu jaunâtre, bouillant à 194-197° sous la pression de 30 millimètres. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Ether triacétique. — 18 grammes de glycérine sont agités avec 40 grammes d'anhydride acétique ; les liquides se mélangent avec un fort échauffement. On chauffe ensuite deux heures à 140-150° au réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction est soumis au traitement décrit plus haut, puis il est distillé dans le vide ; 14 grammes passent entre 175 et 178° sous la pression de 20 millimètres.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{22}O^6$.
C	57.05	56.93
H	8.24	8.02

Cette triacétine est un liquide incolore, bouillant à 176-178° sous la pression de 20 millimètres et à 276-280° sous la pression ordinaire. Sa densité à 24° est 1,071.

Glycérine de l'isobutylallylcarbinol

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CHCH^2\text{-}CHOHCH^2.CHOHCH^2.OH.$$

A 12 grammes d'isobutylallylcarbinol, on ajoute une solution de 10 grammes de permanganate de potasse dans 1000 grammes d'eau.

Le liquide sirupeux obtenu est distillé dans le vide, près de la moitié passe à 198-202° sous la pression de 30 millimètres.

M. Wagner a dans un mémoire tout récent (*Ber.*, numéro de septembre 1894) décrit cette glycérine comme un corps solide fusible à 50°. Placé dans le mélange neige-carbonique éther, le produit que j'ai préparé, aussi bien celui qui a été distillé que celui qui ne l'a pas été, s'est solidifié, a pris l'aspect résineux, mais il est redevenu liquide au-dessus de 0°. Le corps distillé a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{18}O^3$.
C	58.90	59.25
H	11.40	11.11

. Cette glycérine est un liquide sirupeux, très faiblement jaunâtre soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle bout à 198-200° sous la pression de 30 millimètres.

Ether triacétique. — 30 grammes de glycérine sont agités avec 66 grammes d'anhydride acétique ; le mélange qui s'est échauffé notablement est maintenu durant deux heures à 140° au bain d'huile et au réfrigérant ascendant.

Le produit est distillé dans le vide, 28 grammes passent entre 175 et 182° sous la pression de 20 millimètres. Rectifié, il bout presque complètement à 179-180° sous la pression de 20 millimètres. Son analyse a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{24}O^{6}$.
C	58.50	58.30
H	8.60	8.30

Cette triacétine est un liquide incolore assez mobile, bouillant à 179-180° sous la pression de 20 millimètres, et distillant avec un commencement de décomposition à 288-290° sous la pression ordinaire. Sa densité à 24° est 1,049.

Glycérine du phénylallylcarbinol

$$C^6H^5.CHOHCH^2.CHOHCH^2.OH.$$

14 grammes de phénylallylcarbinol sont traités par 10 grammes de permanganate de potasse au 1/100°. Le produit obtenu, se présente après le traitement à l'alcool-éther sous la forme d'un liquide jaune-foncé très épais. Distillé dans le vide, il se décompose.

Ether triacétique. — 17 grammes de glycérine brute sont agités avec 35 grammes d'anhydride acétique. Le mélange s'est effectué avec un vif dégagement de chaleur : on le maintient durant deux heures à la température de 140-145°. Le produit de la réaction est distillé dans le vide ; 10 grammes passent à 221-222° sous la pression de 20 millimètres. C'est un liquide très épais, incolore doué d'une odeur faible non désagréable.

Son analyse a fourni les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{20}O^{6}$.
C	62.04	62.33
H	6.60	6.49

(Travail fait à la Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 23. — Sur la nitrosopropylacétamide, par M. F. CHANCEL.

La nitrosopropylacétamide $Az\begin{cases} C^3H^7 \\ COCH^3 \\ AzO \end{cases}$ s'obtient par l'action de l'acide azoteux sur la propylacétamide

$$Az\begin{cases} C^3H^7 \\ COCH^3 \\ H \end{cases} + AzO^2H = Az\begin{cases} C^3H^7 \\ COCH^3 \\ AzO \end{cases} + H^2O.$$

Voici comment j'ai opéré :

Dans une éprouvette à pied d'une contenance de 500 centimètres cubes environ, on met 10 grammes de propylacétamide et 250 grammes d'eau dans laquelle on a dilué 7 grammes d'acide sulfurique; par un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond de l'éprouvette, on fait couler doucement, de manière à ce que le mélange ne s'opère pas, une solution concentrée de 20 grammes de nitrite de soude. On laisse la réaction se faire lentement; vingt-quatre heures après, on voit déjà à la surface une légère couche rosée qui va en augmentant peu à peu. Quand on voit que le nitrite de soude s'est totalement mélangé avec le reste, on ajoute de nouveau de l'acide sulfurique dilué et l'on agite; on fait ensuite couler au fond une nouvelle quantité de solution concentrée de nitrite. Quand la couche supérieure paraît ne plus augmenter, ce qui arrive au bout de quatre à cinq jours, on la sépare au moyen d'un entonnoir à robinet, on la lave avec de l'eau et du carbonate de soude, puis avec de l'eau pure; on laisse ensuite sécher sur du chlorure de calcium.

La nitrosopropylacétamide ainsi obtenue est un corps mobile, de couleur rosée sous une certaine épaisseur, et jaune en couche mince; elle est très peu soluble dans l'eau, mais lui communique cependant une teinte jaune. Elle a une odeur assez agréable rappelant à la fois celle de l'éther acétique et celle des éthers nitreux. La densité est très voisine de celle de l'eau, 1,035 à 15°; aussi, par capillarité, de grosses gouttes peuvent surnager sur l'eau.

A l'analyse, $0^{gr},419$ de matière ont donné par combustion $0^{gr},289$ d'eau et $0^{gr},702$ d'acide carbonique.

$0^{gr},394$ ont donné 74 centimètres cubes d'azote à 16° sous $761^{mm},5$, ce qui correspond à

	Trouvé.	Calculé.
H........................	7.68 %	7.69 %
C........................	45.69	46.15
Az........................	21.94	21.54

La nitrosopropylacétamide est assez peu stable, car dès la tem-

pérature de 100°, elle se décompose en donnant de l'azote, du propylène, de l'acétate de propyle et de l'acide acétique. Il se fait à la fois les deux réactions suivantes :

$$Az\begin{cases}C^3H^7\\COCH^3\\AzO\end{cases} = 2Az + C^3H^6 + CH^3CO^2H,$$

$$Az\begin{cases}C^3H^7\\COCH^3\\AzO\end{cases} = 2Az + CH^3CO^2C^3H^7,$$

C'est la seconde de ces deux réactions qui se produit principalement.

Le propylène a été caractérisé par son absorption par le brome, l'acétate de propyle par son odeur et son point d'ébullition, et l'acide acétique par l'acétate d'argent qu'il a donné. Je n'ai pas constaté la formation d'acide carbonique, ni celle d'alcool propylique.

Par ébullition avec de l'eau, la même décomposition se produit en même temps qu'il y a entraînement de la nitrosopropylacétamide.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Marseille.)

N° 24. — Sur la présence de l'acide glyoxylique dans les fruits verts ; par MM. H. BRUNNER et E. CHUARD.

Dans une note concernant l'*acidité des raisins verts et la préparation de l'acide malique* (*Bull. Soc. chim.* 1891, p. 261), qui nous avait échappé jusqu'ici, M. Ordonneau élève au sujet de nos recherches sur la présence de l'acide glyoxylique dans les fruits verts, des doutes qu'il nous importe de ne pas laisser subsister.

D'après M. Ordonneau, il existe dans le jus des raisins verts et dans le résidu de la distillation de certains vins un acide qu'il désigne sous le nom d'*acide tartro-malique*, et il y aurait lieu de croire, suivant lui, que l'acide glyoxylique dont nous avons constaté la présence, de même que l'acide glycolique trouvé par Erlenmeyer, ne sont pas autre chose que cet acide tartro-malique.

En émettant cette appréciation, M. Ordonneau nous paraît avoir eu une connaissance incomplète de nos recherches, publiées dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin* en 1886. Il ne tient pas compte, en premier lieu, du fait que la matière dont il s'est servi pour ses recherches n'est pas du tout comparable à celle que nous avons mise en travail. Notre but était d'étudier la nature des acides dans les fruits pris au premier stade de leur développement

et c'est sur des raisins et d'autres fruits pris dans ces conditions que nous avons travaillé. Dans le jus de fruits approchant de la maturité nous n'avons jamais trouvé d'acide glyoxylique, par les réactions que nous avons indiquées. Or le fait que M. Ordonneau a constaté son acide *tartro-malique* indifféremment sur le résidu de distillation du vin ou sur du jus de raisins montre déjà que ses recherches n'ont rien de commun avec les nôtres et n'infirment en rien celles-ci.

Secondement, nous ne trouvons nulle part dans la note de M. Ordonneau la mention de la réaction si caractéristique de l'acide glyoxylique, due à la présence d'un groupe COH dans sa molécule, la réduction à froid du nitrate d'argent ammoniacal, propriété qui ne permet de confondre l'acide glyoxylique ni avec l'acide tartrique ni avec l'acide malique, pas plus que la décomposition de l'acide glyoxylique en acides glycolique et oxalique

$$2C^2H^2O^3 + H^2O = C^2H^4O^3 + C^2H^2O^4,$$

ne peut être confondue avec un dédoublement de l'acide *tartro-malique* en acides tartrique et malique.

Enfin, troisième observation, nous n'avons pas seulement retiré l'acide glyoxylique des fruits incomplètement mûrs par le procédé basé sur la neutralisation à la chaux; nous l'avons aussi retiré directement par extraction à l'éther des résidus d'évaporation du jus des mêmes fruits, et purification de l'extrait éthéré. Par ce procédé, et en nous basant toujours sur la réduction à froid de la solution ammoniacale de nitrate d'argent, réaction qui nous paraît absolument caractéristique de l'acide glyoxylique, dans le milieu dont il s'agit, nous avons pu suivre sa diminution au fur et à mesure que le fruit se développe et finalement sa disparition avant la màturité complète. Ces constatations ont été faites non seulement sur les raisins, mais encore sur un grand nombre d'autres fruits, et même sur les feuilles et bourgeons de diverses espèces végétales.

Si nous tenons à ne pas laisser planer un doute sur ces constatations, c'est que nous y sommes arrivés à la suite de considérations théoriques concernant la formation des premiers produits d'assimilation des végétaux et en particulier des acides organiques, et que la présence des acides glyoxylique et glycolique constitue une vérification de la théorie que l'un de nous publiait avant que ces composés eussent été constatés dans les végétaux (1).

(1) BRUNNER, *D. ch. G.*, Berlin, t. 9, p. 984

D'après cette théorie les réactions suivantes doivent se passer dans l'acte de l'assimilation :

$$CO(OH)^2 + H^2 = CH^2O^2 + H^2O,$$
Ac. formique.

$$2CO(OH)^2 + H^2 = C^2H^2O^4 + 2H^2O,$$
Ac. oxalique.

$$C^2H^2O^4 + H^2 = C^2H^2O^3 + H^2O,$$
Ac. glyoxylique.

$$C^2H^2O^3 + H^2 = C^2H^4O^3,$$
Ac. glycolique.

$$2C^2H^3O^2 + 3H^2 = C^4H^6O^4 + 2H^2O,$$
Ac. succinique.

$$2C^2H^2O^3 + 2H^2 = C^4H^6O^5 + H^2O, \text{ etc.},$$
Ac. malique.

en admettant l'idée d'Erlenmeyer, que la molécule d'eau, sous l'influence de lá lumière solaire et l'action de la chlorophylle est scindée en hydrogène et peroxyde d'hydrogène, puis ce dernier en eau et oxygène expiré.

Nous avons constaté la présence de l'acide formique en même temps que celle des acides glyoxylique et glycolique et jusqu'ici aucun fait nouveau ne s'est produit qui nous force à modifier notre théorie ; c'est pourquoi nous avons le devoir d'apporter cette rectification tardive à la communication de M. Ordonneau, que nous regrettons d'avoir laissé si longtemps sans réponse.

N° 25. — Recherches sur la constitution de l'hexaméthylène-amine ; par M. DELÉPINE.

Au cours de ces recherches, j'ai fait quelques nouvelles déterminations sur les propriétés de cette base et de quelques-uns de ses dérivés. Elles convergent toutes assez pour en tirer avec quelque certitude une formule de constitution. Je rappellerai, en outre, quelques anciennes expériences en les interprétant.

Les points principaux reposent sur :

1° La détermination du poids moléculaire par la cryoscopie ;

2° L'action des acides minéraux ;

3° La nature de la fonction basique ;

4° La formation de certains dérivés d'addition ;

Et 5° la formation de dérivés de substitution, les dérivés nitrosés et leur destruction par les acides.

1° Tollens, qui s'est fort occupé de l'hexaméthylène-amine, en a

pris la densité de vapeur et a trouvé presque le chiffre théorique correspondant à la formule en C^6 (1).

Des expériences cryoscopiques faites par MM. Moschatos et Tollens (2) leur donnèrent des chiffres moyens voisins de 121, c'est-à-dire plus rapprochés de la formule $C^6H^{12}Az^4=140$ que de celle proposée ces derniers temps par MM. Trillat et Fayollat (3) $C^3H^6Az^2=70$. J'ai répété ces déterminations dans l'acide acétique ; j'ai obtenu les résultats suivants :

Matière		4gr,8350
Dissolvant		121gr,05
Point de congélation de l'acide	avant	16°,16
	après	14°,96

Ce qui donne pour valeur moléculaire :

$$M = 39\,\frac{4,835\times 100}{121,05\times 1.20} = 130.$$

Une seconde détermination, faite quelques instants après sur la même solution, donna un abaissement plus fort, 1°,45, puis une troisième un chiffre plus fort encore, 1°,55. Bref, le poids moléculaire semble tomber, d'après ces chiffres, de 130 à 107, puis 100, sa valeur étant d'autant plus faible qu'il y a plus longtemps que la dissolution est effectuée ; aussi ai-je refait une nouvelle expérience le plus rapidement possible, afin d'obtenir le poids moléculaire correspondant à la dissolution immédiate. Elle a donné un résultat concordant parfaitement avec la formule en C^6.

Matière		1gr,6958
Dissolvant		78gr,88
Point de congélation de l'acide	avant	16°,21
	après	15°,60

D'où

$$M = 39\,\frac{1,6958\times 100}{78,88\times 0.61} = 137.$$

La formule $C^6H^{12}Az^4$ exige 140.

Quelle est la cause de l'abaissement de la valeur moléculaire du produit ? Ce n'est pas seulement un dédoublement de la molécule qui existe peut-être d'ailleurs ; je crois qu'on peut le rejeter, en

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1885, t. **44**, p. 529; *D. ch. G.*, t. **17**, p. 653.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. **10**, p. 957; *Lieb. Ann. Ch.*, t. **272** p. 271.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. **11**, p. 22.

grande part, sur la destruction d'une portion de la base en ses générateurs, selon l'équation

$$C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O = 6CH^2O + 4AzH^3.$$

On voit que 1 seule molécule de base en donne 10 par sa destruction. En ne tenant pas compte de la soustraction de l'eau au dissolvant, ce qui altère évidemment son point de fusion, il en résulte qu'une solution, contenant primitivement 100 molécules d'hexaméthylène-amine, en contient ensuite 109 par la destruction d'une seule de ces molécules. L'abaissement devient les 109/100 de sa valeur primitive, etc.

Ce raisonnement trouve sa justification dans le fait suivant : l'hexaméthylène-amine, dissoute dans l'acide acétique, ne donne, après neutralisation par la potasse, qu'une action presque insignifiante sur le réactif de Nessler, si la saturation de l'acide a suivi immédiatement la dissolution, tandis qu'elle le rougit fortement et le précipite même, si la saturation a eu lieu au bout de quelque temps : dix minutes suffisent. L'hexaméthylène-amine seule, en présence ou non de potasse, est, d'ailleurs, rigoureusement sans action sur ce réactif.

2° L'action de l'acide chlorhydrique chaud dilué ou concentré ne donne que de l'ammoniaque, en même temps que l'odeur de l'aldéhyde formique se reconnaît dans les vapeurs qui se dégagent. L'examen de la solution montre qu'il ne s'y trouve aucune autre base que l'ammoniaque. Ceci nous indique que les atomes de carbone restent séparés dans la molécule. C'est d'ailleurs un fait assez général que les bases formées par l'union des aldéhydes et de l'ammoniaque font facilement retour à leurs générateurs.

3° Les iodures alcooliques donnent avec l'hexaméthylène-amine des corps de forme $C^6H^{12}Az^4.RI$, et non $C^3H^6Az^2.RI$, comme on l'a écrit depuis quelque temps, en les désignant sous le nom d'iodalcoyl-formine, l'hexaméthylène-amine ayant été appelée, pour la circonstance, du nom de formine.

L'iodométhylate et l'iodéthylate ont été décrits il y a longtemps par Vohle (1). Ces corps ont toutes les propriétés des ammoniums quaternaires : solubilité facile dans l'eau, faible dans l'alcool, nulle dans l'éther, et précipitation de leur solution aqueuse par les alcalis concentrés. Si on chauffe quelque temps à 100° le mélange d'iodéthylate d'hexaméthylène-amine et de potasse concentrée, le premier corps se rassemble à la surface sous forme huileuse, en grande

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. 47, p. 573; *D. ch. G.*, t. 19, p. 1840.

partie inaltéré, tandis qu'il s'est régénéré un peu d'hexaméthylène-amine. En effet, le benzène, agité avec la couche huileuse et additionné, après filtration, d'iodure d'éthyle, donne au bout de quelques heures des cristaux d'iodéthylate identique au produit primitif. Il fond comme lui à 146° (Vohle indique 133°, j'ai toujours trouvé 146°), et, analysé, il donne 42,90 0/0 d'iode; c'est le chiffre théorique.

4° Comme toutes les bases, elle fournit de très nombreux sels doubles, des dérivés d'addition bromés, iodés, etc. Le chloroplatinate a la formule concordant avec $C^6H^{12}Az^4$, soit

$$[C^6H^{12}Az^4.HCl]^2.PtCl^4 + 4H^2O.$$

Il ne paraît pas exister de doubles liaisons, comme l'exige la formule $CH^2{=}Az{-}CH^2{-}Az{=}CH^2$, car le brome, l'iode n'y sont que très faiblement attachés; le dérivé tétrabromé $C^6H^{12}Az^4.Br^4$, par exemple, perd la moitié de son brome à l'air, à la température ordinaire; l'autre moitié s'enlève facilement par les alcalis. Les sels à hydracides sont de la formule $C^6H^{12}Az^4.RH$.

5° Malgré sa nature alcali-tertiaire, mise en évidence par les propriétés de ses ammoniums, l'hexaméthylène-amine fournit deux dérivés nitrosés : un, auquel Griess donna la formule $(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$, et l'autre découvert par Mayer, auquel celui-ci attribua la formule moléculaire $C^3H^6Az^6O^3$, en même temps qu'une formule de constitution très compliquée (1).

Mayer détermina la grandeur moléculaire du nitrosé obtenu et trouva 195-197, valeur comprise entre 3 et 4 fois $CH^2{=}Az{-}AzO$. Je ferai observer que si l'on adopte la valeur 4, on trouve, entre les formules de ces corps et l'hexaméthylène-amine, les rapports suivants :

$(CH^2)^6Az^4$,	$\left.\begin{matrix}(CH^2)^5\\(AzO)^2\end{matrix}\right\}Az^4$,	$\left.\begin{matrix}(CH^2)^4\\(AzO)^4\end{matrix}\right\}Az^4$.
Hexaméthylène-amine.	Dinitrosopenta-méthylène-tétramine.	Tétranitrosotétra-méthylène-tétramine.

Il y a, entre le troisième et le second, les mêmes rapports qu'entre le second et le premier : dans chaque cas, un CH^2 est remplacé par deux AzO. Ceci prouve en même temps la non existence primitive de la fonction alcali secondaire : elle a été créée par une hydratation préalable du produit, selon les équations :

$$(CH^2)^6Az^4 + H^2O = \left.\begin{matrix}(CH^2)^5\\H^2\end{matrix}\right\} Az^4 + CH^2O,$$

$$(CH^2)^6Az^4 + 2H^2O = \left.\begin{matrix}(CH^2)^4\\H^4\end{matrix}\right\} Az^4 + 2CH^2O.$$

(1) *D. ch. G.*, t. 21, p. 2883; *Bull. Soc. chim.*, 1889, t. 1, p. 385.

Cette explication me paraît de beaucoup préférable à celle de Mayer qui, pour rendre compte de la formation du dérivé pernitrosé, suppose une hydratation totale d'une partie de la base et action ultérieure de l'ammoniaque formée sur celle-ci, conjointement à l'acide nitreux (voir *Bull. Soc. chim.*, 1889, t. 1, p. 385). L'ammoniaque ne saurait y exister libre, puisqu'on opère en milieu acide, et l'acide nitreux la détruirait.

D'après la formule $(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$, on voit qu'il reste deux fonctions basiques de l'azote non nitrosées. Le dinitrosopentaméthylène-tétramine s'en ressent en effet; il fixe encore l'iode pour donner des composés cristallisés rouge brique. Malheureusement leur teneur en iode n'est pas constante, et il ne m'est pas facile de donner une formule exacte. On les obtient en broyant le dinitrosé avec une solution concentrée d'iode ioduré : on jette les cristaux sur un filtre, on essore à la trompe, on lave modérément à l'eau, on sèche à l'air libre à la température ordinaire. L'un de ces composés m'a fourni à l'analyse :

	I.	II.
Matière	0gr,3446	0gr,2336
Iodure d'argent	0,2648	0,1722
Iode 0/0	41.53	39.84

Le second a été analysé le lendemain du jour où le fut le premier; il paraissait avoir perdu de l'iode. Le calcul pour la formule $(CH^2)^5(AzO)^2Az^4 + I$ exige 40,59 0/0 d'iode. Chauffé, ce composé détonait violemment à 66°. Le choc, les acides concentrés produisent également une brusque expansion de gaz avec production d'une lourde vapeur jaune orangé. Avec le temps, il s'altère en devenant noir, poisseux et sentant l'aldéhyde formique. Une autre préparation m'a donné un produit de même aspect; j'y ai dosé l'azote susceptible de se dégager à l'état libre sous l'influence de HCl dilué et chaud, d'après l'équation :

$$(CH^2)^5(AzO)^2Az^4 + I^x + nH^2O = 5CH^2O + 2AzH^3 + 2Az^2 + I^x + (n-3)H^2O$$

I.	Matière	0gr,1510
	Azote dégagé ($t = 15°$; $H = 755^{mm}$)	16cc
	Azote 0/0	12.21
II.	Matière	0gr,3112
	Iodure d'argent	0,2745
	Iode 0/0	44.50

Une formule telle que $2C^5H^{10}Az^6O^2 + 3I + 6H^2O$ exigerait 12,99 0/0

d'azote et 44,26 0/0 d'iode. Des opérations différentes donnèrent des produits fournissant le même chiffre d'azote et l'ammoniaque correspondant théoriquement, mais plus d'iode que les précédents, comme si la formule tendait vers $C^5H^{10}Az^6O^2 + I^2$, qui exige 12,72 0/0 d'azote libre dégagé. Quoi qu'il en soit, tous ces composés sont explosifs, s'altèrent au bout de quelques jours et semblent montrer la persistance d'une fonction légèrement basique.

Le brome donne aussi un dérivé d'addition de couleur jaune, d'une excessive instabilité ; dès qu'il vient à être à peu près très sec, ce composé se détruit avec violence. Il n'a pas été analysé.

La réaction la plus importante du dinitrosopentaméthylène-tétramine est celle qu'il donne avec les acides. Griess avait trouvé que l'acide chlorhydrique dilué, chaud, le ramenait à l'état d'azote, d'ammoniaque et d'aldéhyde formique. C'est là une très bonne réaction dont je me suis servi précédemment pour caractériser l'hexaméthylène-amine. Si on emploie l'acide froid et dilué, la réaction est différente : l'azote se dégage en quantité théorique et la solution chlorhydrique contient une base précipitant par le brome, ayant les allures de l'hexaméthylène-amine. En opérant avec l'acide acétique glacial qui agit beaucoup moins violemment, j'ai obtenu les neuf dixièmes de la quantité théorique d'hexaméthylène-amine exigée par l'équation

$$2[(CH^2)^5(AzO)^2Az^4] = C^6H^{12}Az^4 + 4CH^2O + 4Az^2.$$

Le volume d'azote recueilli a été théorique. La base a été extraite en partie par le chloroforme, après saturation par la potasse, et le reste sous forme de dérivé bibromuré. Avec un départ de 2,15, on a obtenu 0,7118 d'hexaméthylène-amine au lieu de 0,809.

Le corps de Mayer se détruit par les acides, suivant l'équation (d'après lui-même : $C^3H^6Az^6O = 3CH^2O + 3Az^2$)

$$(CH^2)^4(AzO)^4Az^4 = 4CH^2O + 4Az^2.$$

Je n'ai pu réussir à en faire aucun dérivé, ni d'addition ni de substitution, qui eût fixé chimiquement sa valeur moléculaire.

Cet ensemble de faits nouveaux et anciens permet de rejeter les formules précédemment données pour la constitution de l'hexaméthylène-amine et conduit à adopter la suivante qui répond aux conditions précédemment examinées :

```
      Az———CH²———Az
     /  \        /  \
 CH²     CH²   CH²    CH².
     \  /        \  /
      Az———CH²———Az
```

Elle a le poids moléculaire $C^6H^{12}Az^4$.

Les atomes de carbone s'y trouvent tous isolés des autres atomes de carbone ; l'hydratation se lit facilement en ajoutant par chaque Az,3H provenant de 3 molécules d'eau dont l'oxygène se fixe sur CH^2.

Les atomes d'azote y sont tertiaires.

Les dérivés nitrosés deviennent :

```
      Az——CH²——Az-AzO
     /  \      /
CH²      CH²  CH²        ,
     \  /      \
      Az——CH²——Az-AzO
```

et

```
AzO-Az——CH²——Az-AzO
    |         |
    CH²       CH²      .
    |         |
AzO-Az——CH²——Az-AzO
```

Le premier conserve encore deux azotes tertiaires, les deux autres ayant été nitrosés à la suite d'une hydratation préalable déterminant la formation de deux fonctions alcali secondaire, suivant l'équation

```
     Az——CH²——Az                H          Az——CH²——Az-H
    /  \      /  \              |         /  \      /
CH²     CH²  CH²    CH²  +      O  = CH²     CH²  CH²       .
    \  /      \  /              |         \  /      \
     Az——CH²——Az                H          Az——CH²    Az-H
```

On voit en même temps comment une dislocation modérée permet le retour à l'hexaméthylène-amine :

```
     Az————CH²————/—[Az — Az]
    /  \         /  [ /   ‖ ]                 Az——CH²-
CH²     CH²   ——/———[CH²  O ]  = CH²  /  \
    \  /       /    [.......]             CH²         + 2Az² + 2CH²O.
     Az——————/  CH²————[—Az ]      \  /
      [     /          [ |  ]       Az-
      [                [O══Az]
      [.........................]
```

Le résidu bivalent situé à gauche de la barre pleine s'unit avec un semblable provenant d'une autre molécule pour donner la formule double qui est celle même de l'hexaméthylène-amine.

Quant à la destruction du dérivé tétranitrosotétraméthylènetétramine, elle se lit sur le schéma qui la représente.

Ces faits suffiraient à eux seuls pour rendre cette formule préférable aux précédentes, si, dans l'article suivant, je n'y ajoutais un autre fait qui en augmente encore la probabilité, en même temps qu'il se trouve totalement en désaccord avec les formules précédemment publiées.

N° 26. — Hydrogénation de l'hexaméthylène-amine; formation de triméthylamine; par M. DELÉPINE.

Ce sujet a été traité par MM. Trillat et Fayollat (1). Ayant répété l'hydrogénation au moyen d'hexaméthylène-amine, d'acide acétique et de zinc, à seule fin de me procurer de la méthylamine (mono), je fus étonné de ne trouver rien que la triméthylamine et l'ammoniaque. En opérant avec de l'aldéhyde formique additionnée d'ammoniaque (formation de l'hexaméthylène-amine), puis faisant bouillir pour chasser l'excès d'ammoniaque et hydrogénant ensuite à froid par le zinc et l'acide chlorhydrique, j'arrivais au même résultat. De plus, on peut s'assurer qu'à n'importe quel moment de l'opération, il n'existe dans la liqueur d'autres bases que l'ammoniaque, une base gazeuse qui est la triméthylamine et l'hexaméthylène-amine non encore détruite. L'éther, en effet, agité avec la solution rendue alcaline, ne laisse rien à l'évaporation spontanée, et le chloroforme n'enlève que de l'hexaméthylène-amine. Tous les efforts faits pour retrouver le corps $CH^2=(AzH.CH^3)^2$ qu'il eût été intéressant d'étudier, ont complètement échoué.

Pour avoir la triméthylamine pure, on recueille dans l'acide chlorhydrique les produits volatils déplacés à chaud par la soude en grand excès; on ne maintient à l'ébullition que quelques instants pour éviter de volatiliser de l'hexaméthylène-amine que la vapeur d'eau entraîne assez facilement lorsque la concentration se produit dans le vase distillatoire. Déjà, même avant l'ébullition du liquide, la triméthylamine et l'ammoniaque se déplacent presque totalement à l'état gazeux. La solution chlorhydrique obtenue est versée dans le réactif bismuthique (iodure double de bismuth et de potassium) qui ne se combine pas à l'ammoniaque; il se fait un fort précipité cristallisé en prismes microscopiques ou en lames hexagonales rouges d'une grande régularité, suivant que la liqueur est plus ou moins acide. Ce précipité de couleur rouge orangé, essoré à la trompe, lavé à l'eau contenant environ un quart de réactif bismu-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 11, p. 22

thique, puis à l'alcool à 90° et séché à la température ordinaire, a donné à l'analyse les chiffres suivants :

		gr
I.	Matière	0,4970
	Oxyde de bismuth	0,1350
II.	Matière	0,6610
	Iodure d'argent	0,8032
III.	Matière	0,6032
	Azote (dosage Kjeldahl	0,0147

soit en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour $[(CH^3)^3AzHI]^3.2BiI^3$.
Bismuth	24.39	»	»	23.98
Iode	»	65.67	»	65.72
Azote	»	»	2.44	2.42

Sa forme en paillettes hexagonales est conforme à celle que décrit Kraut (1) d'après Busse. Je signale la forme en prismes qui se fait surtout quand le milieu est peu acide et froid.

Comme les chiffres à trouver pour l'iodobismuthate de monométhylamine seraient très voisins des précédents, vu la grandeur énorme de BiI^3, j'ai cru nécessaire de faire le chloroplatinate et l'iodométhylate correspondant à la base gazeuse obtenue. On a recu dans HCl, d'une part, et dans une solution alcoolique d'iodure de méthyle, d'autre part, le gaz fourni par la distillation du bismuthate précédent avec une solution très concentrée de soude. Le chloroplatinate formé est resté dissous; par évaporation on l'a obtenu sous forme de magnifiques cuboctaèdres et octaèdres orangés bien différents des paillettes de chloroplatinate de monométhylamine. La solution alcoolique d'iodure de méthyle s'est instantanément troublée et a déposé des cristaux d'un blanc éclatant d'iodure de tétraméthylammonium. L'analyse a totalement confirmé la présence unique de la triméthylamine.

Analyse du chloroplatinate.

		gr
I.	Matière	0,4286
	Platine	0,1574
II.	Matière	0,3942
	Platine	0,1458
III.	Matière	0,3568
	Chlorure d'argent	0,5700
IV.	Matière	0,3210
	Azote ($t = 18°$; $H = 755^{mm}$)	$15^{cc},4$

(1) *Liebig Ann. Ch.*, t. **210**, p. 310.

d'où en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé pour $[(CH^3)^3Az.HCl]^2PtCl^4$.
Platine...........	36.72	36.98	»	»	37.16
Chlore...........	»	»	39.50	»	40.18
Azote............	»	»	»	5.45	5.28

Le chloroplatinate $[CH^3.AzH^2.HCl]^2PtCl^4$ exige Pt = 41,68.

Analyse de l'iodométhylate.

Matière................................	0^{gr},3236
Iodure d'argent........................	0,3776
Iode 0/0...............................	63.07

Le calcul pour $(CH^3)^4AzI$ exige 63.18 0/0 d'iode.

Le passage de la triméthylamine dans le bismuthate paraît, d'après ces analyses, l'avoir totalement débarrassée de l'ammoniaque qui l'accompagnait. En fait, la solution chlorhydrique ne colorait nullement le réactif de Nessler.

Ce fait, de la formation de la triméthylamine par hydrogénation, est inexplicable par les formules signalées par MM. Trillat et Fayollat et aussi par la leur. Toutes (voir *Bull. Soc. chim.*, *loc. cit.*, p. 22, 1894) ne contiennent que deux carbones au plus, fixés sur les atomes d'azote.

Celle que je propose, au contraire, contient trois carbones fixés sur n'importe quel atome d'azote. On peut admettre que l'hydrogénation se fait de la façon suivante :

```
    Az——CH²——Az                           Az——CH³ + AzH³
   / \        / \                         / \
CH²   CH²   CH²   CH² + H¹² = CH³   CH³        CH³  CH³
   \ /        \ /                                \  /
    Az——CH²——Az                  + AzH³ + CH³——Az
```

Ceci explique l'énorme quantité de zinc que nécessite cette hydrogénation. Le rendement en triméthylamine s'écarte assez de la valeur théorique qu'exigerait l'équation ci-dessus ; toutefois il est relativement élevé. Dans une opération par le zinc et l'acide chlorhydrique, l'analyse a donné pour le chlorhydrate des bases volatiles :

Chlore................................	50.95 %
Azote.................................	21.04

Ces chiffres s'accordent presque avec ceux qu'exigerait un mélange à poids égaux des deux chlorhydrates. Calculé :

Chlore................................	51.76 %
Azote.................................	20.49

Un tel mélange répond à l'équation :

$$0,565(CH^3)^3AzHCl + AzH^4Cl.$$

et par suite le gaz dégagé contient environ les deux tiers de son poids de triméthylamine. La plus forte proportion d'ammoniaque a une explication toute naturelle dans l'hydratation d'une partie de la base par l'acide en excès pendant la réaction.

Ce fait capital confirme donc pleinement la formule que je propose ; il indique pour l'hexaméthylène-amine une constitution extrêmement différente de celle des autres aldéhydes ammoniaques formées comme elle avec élimination totale de l'oxigène, telles que l'hydrobenzamide, l'hydrocuminamide, etc., auxquelles on assigne généralement les formules

$$\begin{array}{c} R\text{-}CH{=}Az\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}\text{-}Az{=}CH\text{-}R \end{array},$$

très semblables à celle de MM. Trillat et Fayollat

$$CH^2{=}Az\text{-}CH^2\text{-}Az{=}CH^2,$$

et lesquelles, par hydrogénation, donnent à la fois l'amine primaire et l'amine secondaire qu'indique l'équation :

$$R\text{-}CH{=}Az\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}\text{-}Az{=}CH\text{-}R + H^6 = R\text{-}CH^2\text{-}AzH^2 + R\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}R.$$

Ainsi, l'hydrobenzamide donne de la benzylamine et de la dibenzylamine par hydrogénation. Rien de tel avec l'hexaméthylène-amine, comme la formule proposée par MM. Trillat et Fayollat semble l'exiger.

Cette différence de propriétés se poursuit plus loin : l'hydrobenzamide et ses homologues passent facilement sous l'influence de la chaleur ou de la potasse à un type de bases très différent appartenant au groupe des glyoxalines ; la potasse laisse inattaquée l'hexaméthylène-amine, et la chaleur (en tubes scellés pour éviter une volatilisation) lui fait subir une décomposition profonde et complexe que je n'ai pas fini d'étudier : la triméthylamine s'y trouve accompagnée de gaz ammoniac.

Quant à la genèse de l'hexaméthylènetétramine dans ses différentes synthèses, on arrive à la formule proposée si, partant des dérivés bisubstitués du méthane, on suppose que chaque molécule

CH^2RR' réagit sur 2 molécules ou 2 azotes de l'amine qui en résulte, jusqu'à épuisement complet des hydrogènes de l'ammoniaque.

Je m'explique :

On a successivement

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}Cl + AzH^3\\ Cl + AzH^3\end{matrix}\right. = CH^2\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\ AzH^2\end{matrix}\right. + 2HCl$$

Instable ou non existant.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}AzH^2 + Cl.CH^2.Cl + AzH^2\\ AzH^2 + Cl.CH^2.Cl + AzH^2\end{matrix}\right\rangle CH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix}AzH\text{-}CH^2\text{-}AzH\\ AzH\text{-}CH^2\text{-}AzH\end{matrix}\right\rangle CH^2 + 4HCl$$

Instable ou non isolé.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}AzH\text{-}CH^2\text{-}AzH\\ Cl \quad\quad Cl\\ CH^2 \quad\quad CH^2\\ Cl \quad\quad Cl\\ AzH\text{-}CH^2\text{-}AzH\end{matrix}\right\rangle CH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix}Az\text{——}CH^2\text{——}Az\\ CH^2 \quad\quad\quad CH^2\\ Az\text{——}CH^2\text{——}Az\end{matrix}\right\rangle CH^2 + 4HCl$$

Tant que l'ammoniaque n'a pas été substituée totalement, on n'arrive pas à un corps stable. Les expériences que j'ai publiées précédemment (1), où je me proposais de préparer le terme $CH^2<^{AzH^2}_{AzH^2}$, par l'action de CH^2Cl^2 ou $CH^2<^{Cl}_{Br}$, m'ont conduit seulement à l'hexaméthylène-amine, aussi bien dans l'expérience faite à froid pour éviter les chances de polymérisation que dans l'expérience faite à chaud. Avec l'aldéhyde formique on arrive à la même formule, si on suppose que chaque molécule d'aldéhyde réagit toujours sur deux azotes tant qu'il y a de l'hydrogène à enlever. Ces explications me paraissent préférables, à celles de Boutleroff qui part de cette idée fondamentale que le composé méthylénique dont il se sert est le dioxyméthylène ; d'où il déduit avec assez de raison la formule $Az\left\{\begin{matrix}Az(CH^2)^2\\ Az(CH^2)^2\\ Az(CH^2)^2\end{matrix}\right.$; on admet assez généralement aujourd'hui qu'il s'était servi du corps désigné maintenant sous le nom de trioxyméthylène, préférables aussi à celles de MM. Trillat et Fayollat qui, partant de l'existence de $2(CH^2{=}AzH)$, le combinent ensuite à CH^2O ; dans une action aussi simple, on voit l'aldéhyde formique réagir différemment dans la première réaction et la seconde. Enfin, si dans la formule de ces derniers auteurs on

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 11, p. 549 ; 1849.

fait disparaître les doubles liaisons entre deux molécules, on retombe sur la nouvelle :

```
         Az═CH²                               Az⟨CH²⟩Az
        /  CH²═Az\                           /   CH²    \
CH²<              >CH² = CH²<                            >CH².
        \Az═CH²  /                           \Az⟨CH²⟩Az /
           CH²═Az                                 CH²
```

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier).

N° 27. — L'essence de cananga (*suite*); par M. A. REYCHLER.

Dans une précédente étude, j'ai donné quelques renseignements provisoires concernant les produits les plus volatils de l'essence de cananga. Je suis à même aujourd'hui de fournir des indications plus précises.

250 grammes d'essence ont été traités par la potasse en solution alcoolique, puis distillés dans un courant de vapeur. De l'huile obtenue, j'ai séparé par fractionnement 34 grammes d'un mélange passant de 170 à 210°.

Dissous dans l'éther et soumis pendant quatre jours à l'action du sodium métallique, ce mélange a fourni par distillation dans le vide une huile volatile H et un résidu d'alcoolate R.

Examen du résidu R. — Il a été distillé dans un courant de vapeur d'eau et converti en une huile volatile, qui m'a fourni par rectification 4^{gr},5 de produit bouillant de 190 à 220°. Par un dernier fractionnement, j'ai obtenu 2^{gr},5 de produit de cœur passant de 193 à 200°, et renfermant :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O$.
C	78.02	77.92
H	11.62	11.69
O	10.36	10.39

Densité 0,8751, indice de réfraction $n = 1,46920$, le tout à 15°,5.

Réfraction moléculaire 48,86, — Ces propriétés concordent très bien avec celles du linalool, dont la présence se trouve ainsi confirmée.

La fraction passant de 200 à 220° était plus riche en carbone (82,07 0/0) et en hydrogène (11,72). Elle renfermait probablement du sesquiterpène.

Examen de l'huile volatile H. — Par deux rectifications (en appareil à trois boules), j'ai séparé les fractions :

1..........................	150-171°	1gr,5
2..........................	171-175	7,1
3..........................	175-185	4,2
4..........................	185-190	2,0
5..........................	Résidus	1,4

La fraction n° 2, paraissant correspondre à une substance déterminée, a fait l'objet d'une étude spéciale. A 20°, je lui ai trouvé la densité relativement forte 0,9325, et l'indice de réfraction 1,49702. Ces propriétés annoncent la présence d'un corps appartenant à la série aromatique. L'analyse élémentaire a donné :

C..........................	79.29
H..........................	9.47
O..........................	11.24

Ces chiffres cadrent le mieux avec la formule $C^9H^{12}O$, qui veut 79,44 de carbone et 8,82 d'hydrogène; mais la concordance n'est point parfaite.

Par oxydation au moyen de mélange chromique concentré, 5gr,5 de substance n° 2 ont fourni 2gr,25 d'un produit brut très peu soluble dans l'eau, soluble dans une lessive alcaline. La substance purifiée par cristallisation dans l'alcool, constitue des aiguilles prismatiques, fusibles à 178-179° (thermomètre non corrigé), et renfermant :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^8H^8O^3$.
C..................	63.07	62.90	63.15
H..................	5.70	5.55	5.25
O..................	31.23	31.55	31.59

C'est de l'*acide anisique.*

Cette formation d'acide anisique et le point d'ébullition de la fraction n° 2 semblent indiquer la présence de l'éther méthylique du para-méthylphénol (bouillant à 175°) : CH^3-$C^6H^4OCH^3$. L'analyse organique de la fraction n° 2 annonce plutôt la substance homologue C^2H^5-$C^6H^4OCH^3$ (1). Je croirais bien que j'ai eu affaire au corps $C^8H^{10}O$, mêlé d'une certaine proportion de terpène ou de quelque autre substance riche en carbone et en hydrogène.

J'ai déjà fait observer dans une publication antérieure que l'oxy-

(1) Point d'ébullition probable 187-188°. L'éther éthylique bout vers 200°.

dation des fractions les plus volatiles de l'essence d'ylang-ylang donne également lieu à la formation d'un acide fusible à 178°, très probablement identique à celui que nous venons d'étudier.

D'une manière générale, la ressemblance *qualitative* de l'essence d'ylang-ylang et de l'essence de cananga est tellement parfaite qu'elle pourrait bien n'être pas absolument fortuite. Il est très possible que les deux essences proviennent de la même espèce végétale, et que les différences *quantitatives* constatées soient dues à certaines influences, telles que le perfectionnement des plantes par la culture, les conditions climatériques (Manille, Java), et surtout les procédés industriels. C'est ainsi que la maison Sartorius prépare une essence de qualité supérieure en ne recueillant que les premiers produits de la distillation. Le rendement en qualité surfine n'atteint que 0,6 0/0 du poids des fleurs fraîches, au lieu de 1,2 0/0 qu'il est possible d'obtenir (Renseignement trouvé dans l'ouvrage déjà cité du Dr G. Bornemann).

N° 28. — Recherche et séparation de l'acide chlorhydrique libre et des chlorures. Application à l'analyse du suc gastrique; par **M. H. LESCŒUR.**

I

La recherche et la séparation de l'acide chlorhydrique libre dans les mélanges renfermant des chlorures et des matières organiques, offre parfois de sérieuses difficultés. Tel est le cas du suc gastrique. La même question se présente aussi en médecine légale quand il s'agit de démontrer dans les viscères la présence de l'acide chlorhydrique libre. De nombreux procédés ont été proposés, mais la solution n'est point complète.

I. — Le procédé le plus anciennement employé consistait à soumettre le mélange à la distillation pour en extraire l'acide chlorhydrique; mais l'on ne tarda pas à remarquer que si l'on ne poussait pas la distillation presque jusqu'à dessiccation, on n'obtenait qu'une partie de l'acide chlorhydrique et même, si celui-ci était en petite quantité, il pouvait échapper en totalité. La pratique de cette méthode a donc donné des résultats incertains.

II. — Une autre méthode, présentée comme très sensible, consiste à ajouter au mélange renfermant l'acide chlorhydrique, des corps oxydants, tels que le bioxyde de manganèse, l'oxyde puce de plomb, le chlorate de potasse, etc., dont l'effet sur les chlorures est nul, mais qui transforme l'acide chlorhydrique libre en chlore, dont la reconnaissance et le dosage sont faciles.

En essayant de pratiquer cette méthode, nous avons été fort surpris de constater que les réactions annoncées n'ont pas lieu quand on emploie l'acide chlorhydrique étendu.

1° Avec le chlorate de potasse, les solutions contenant moins de 3^{gr},020 d'acide chlorhydrique par litre, ne dégagent aucune trace de chlore. C'est seulement à partir de cette concentration que le courant d'air qui barbotte dans le liquide entraîne un gaz colorant en bleu l'empois ioduré.

Au lieu d'employer ce moyen pour déceler le chlore libre, si l'on se sert d'une lame d'or, comme l'a indiqué Bouis, la sensibilité de la réaction se trouve diminuée ; ce n'est que lorsque la solution a renfermé par litre 17 grammes d'acide chlorhydrique que l'attaque du métal est devenue manifeste.

2° Avec le bioxyde de manganèse, la solution contenant, par litre, moins de 4^{gr},50 d'acide chlorhydrique, ne dégage pas de chlore à l'ébullition. C'est seulement quand la concentration atteint et dépasse cette limite que le chlore commence à se dégager.

3° Avec l'oxyde puce de plomb, le chlore n'est apparu qu'au moment où la dissolution bouillante est arrivée à une concentration telle qu'elle renfermait 0^{gr},135 d'acide chlorhydrique par litre.

Bien entendu, pour avoir ces résultats, il faut employer le bioxyde de manganèse et le bioxyde de plomb purs, et notamment privés d'oxydes salifiables, ce qu'on obtient sans difficulté en épuisant sur ces réactifs l'action de l'acide nitrique étendu ou concentré.

III. — Une autre méthode est fondée sur le changement de couleur que certaines matières colorantes éprouvent en présence des acides libres.

Le tournesol, l'indicateur le plus anciennement connu, ne peut être employé. Il vire, en effet, non seulement en présence de l'acide chlorhydrique, mais aussi en présence des acides organiques, comme l'acide lactique ou l'acide acétique.

On s'est adressé à des indicateurs colorés n'éprouvant, de la part des acides organiques, aucune modification, mais changeant de couleur par l'action des acides minéraux. Le violet de Paris, la fuchsine, la tropéoline, le vert malachite, le rouge Congo, le vert brillant, les matières colorantes du vin de Bordeaux, de l'airelle myrtille, de la mauve et bien d'autres ont été successivement essayés.

La multiplicité même de ces réactifs montre bien qu'aucun ne satisfait complètement. Dans la pratique, c'est-à-dire en présence des matières organiques neutres ou acides, leurs indications sont

loin d'avoir la précision et la sensibilité qu'elles présentent en face des acides minéraux purs.

D'une façon générale, les changements de teinte des indicateurs sont les signes visibles de variations qui se produisent dans l'équilibre entre les corps dissous. Les matières organiques jouent un certain rôle dans l'établissement de ces équilibres complexes.

IV. — Tardieu (Étude médico-légale sur l'empoisonnement) indique la méthode suivante :

Les matières sont divisées en deux parties égales. L'une, additionnée de carbonate de soude, est calcinée. Elle sert à doser le chlore total. L'autre portion est préalablement desséchée. Elle sert à doser les chlorures.

On voit que l'acide chlorhydrique est ainsi dosé *par différence*. Son poids est obtenu *indirectement* et se trouve grossi de toutes les pertes de chlore qui ont pu se produire dans la calcination de la seconde partie de la substance. Il n'est pas possible de recueillir, à l'état de chlorure d'argent, l'acide chlorhydrique même, ce qui ne permet pas aux médecins légistes de présenter le *corpus deliciti*.

C'est ce procédé, légèrement modifié, que MM. Hayem et Winter ont employé (1) dans leurs recherches sur le chimisme stomacal. Ils opèrent simultanément sur trois prises d'échantillons, *a*, *b et c*. *a*, calciné en présence d'un excès de carbonate de soude, donne le chlore total. *b*, évaporé d'abord à 100°, puis additionné de carbonate de soude et calciné, donne, *par différence*, l'acide chlorhydrique libre *a-b*. *c*, calciné sans l'addition d'alcali, donne le chlorure de sodium et, *par différence*, le *chlore organique b-c*. Le *chlore organique* et l'acide chlorhydrique sont ainsi obtenus *indirectement*.

V. — J'ai indiqué, en 1892, en collaboration avec M. le Dr Malibran, les inconvénients de cette méthode et proposé une disposition permettant de recueillir les produits obtenus et de les titrer directement (2).

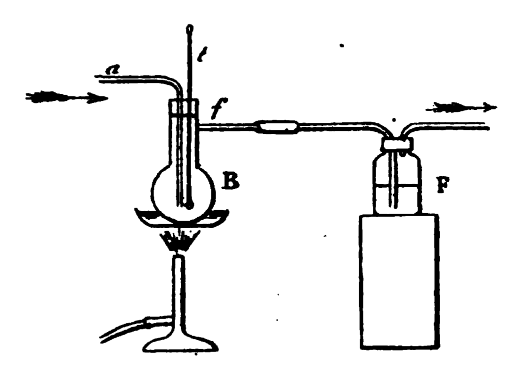
Notre appareil se compose d'un petit ballon B muni d'un bouchon avec deux trous pour laisser passer un thermomètre *t* et un tube en verre *a*, descendant à peu de distance du fond.

Le ballon porte une tubulure latérale *f* qui le relie par un caoutchouc avec un flacon barboteur F. Ce dernier est mis en communication avec un aspirateur ou une trompe qui détermine le passage

(1) Hayem et Winter, *Du chimisme stomacal*, Paris, Masson, 1891.

(2) Lescœur et Malibran, Recherche et séparation de l'acide chlorhydrique libre (*Bulletin médical du Nord*, 1892).

d'un courant d'air entrant en *a*, circulant dans le ballon B et venant ensuite barboter dans le flacon F où se condensent les produits



volatils entraînés. Nous chauffons le ballon B par l'intermédiaire d'un petit bain de sable, mais on peut lui substituer un bain-marie ou un bain d'huile.

II

Les détails qui suivent concernent l'application de la méthode et justifient son emploi.

Première série d'expériences.

1° On place dans le ballon 10 centimètres cubes d'une solution normale décime d'acide chlorhydrique. On chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque 130°. Le ballon est entièrement sec. On dose l'acide chlorhydrique condensé dans le barboteur par le nitrate d'argent avec le chromate de potasse comme indicateur.

Le nombre de centimètres cubes de la liqueur normale décime d'argent a été :

	cc
Avant distillation...........................	9,95
Après distillation...........................	9,95

2° On place dans l'appareil 10 centimètres cubes d'une solution normale décime de sel marin et un excès d'acide phosphorique et l'on chauffe à 130°.

Le volume de la solution décinormale d'argent a été :

Pour le produit primitif....................	10cc
Pour le produit distillé....................	10

Mêmes résultats en substituant l'acide sulfurique à l'acide phosphorique.

3° La même opération est faite avec une solution décime de chlorhydrate d'ammoniaque.

Volume correspondant de la solution décime d'argent.

	Premier essai.	Second essai.
	cc	cc
Pour le produit primitif..........	9,95	9,95
Pour le produit distillé...........	9,50	9,60

4° Dosage des chlorures contenus dans l'urine 10 centimètres cubes sont évaporés à sec sans dépasser 130°.

Il n'est passé qu'une trace de chlore. Puis on a ajouté l'acide phosphorique et chauffé de nouveau. Le produit recueilli dans la distillation correspond à 22^{cc},7 de la solution décime argent.

D'autre part, 10 centimètres cubes de la même urine, évaporés et calcinés avec du nitre, ont exigé 22^{cc},7 de la même solution. La concordance est parfaite.

5° Nous introduisons dans notre appareil 10 centimètres cubes d'une solution décime d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'une solution décime de sel marin.

Nous desséchons en chauffant jusqu'à 130° et dosons l'acide chlorhydrique distillé. Puis nous ajoutons de l'acide sulfurique et chauffons de nouveau jusqu'à 130°. Il distille une nouvelle proportion d'acide chlorhydrique.

Évalué en solution décime d'argent, l'acide chlorhydrique recueilli en premier lieu vaut 10 centimètres cubes; celui recueilli en second lieu vaut 10 centimètres cubes.

Ainsi, à la température de 130° :

1° Tout l'acide chlorhydrique libre est volatilisé ;

2° Les chlorures dégagent tout leur chlore à l'état d'acide chlorhydrique en présence d'un acide minéral fixe, comme l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique;

3° Chauffés d'abord seuls, puis en présence d'acide sulfurique, les mélanges abandonnent d'abord tout leur acide chlorhydrique libre, puis l'acide chlorhydrique des chlorures.

Deuxième série d'expériences.

1° Chauffé à 130°, les chlorures de sodium, d'ammonium, de calcium, ne laissent pas passer d'acide chlorhydrique à la distillation.

Le chlorure de magnésium, au contraire, dégage de l'acide chlorhydrique.

5 centimètres cubes d'une solution décinormale de chlorure de magnésium, chauffés à 130°, ont laissé distiller une portion de leur acide chlorhydrique équivalant à

Après une demi-heure............	0cc,40	soit 8 %
Après une heure	0,60	soit 12 %

2° 10 centimètres cubes d'une solution décime de chlorure de sodium sont chauffés avec de l'acide lactique jusqu'à 130°. Le produit distillé est fortement acide. Il est passé une quantité d'acide chlorhydrique équivalant à 1cc,3, soit 13 0/0.

3° On a distillé, jusqu'à 130°, un mélange d'eau, d'acide lactique, d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium.

	Mélange primitif.	Trouvé après distillation.
Chlorure de sodium............	0,023	0,018 ou 80 %
Acide chlorhydrique...........	0,022	0,024 ou 110 %
Acide lactique.................	0,022	

4° On a distillé, jusqu'à 130°, 10 centimètres cubes de la solution décime de sel marin avec 1 gramme d'acide tartrique. Carbonisation du contenu. On a trouvé dans le produit distillé une quantité d'acide chlorhydrique équivalant à 7cc,5 ; dans le résidu, une quantité de chlorure de sodium équivalant à 2 centimètres cubes. Ainsi les trois quarts du chlorure de sodium ont été décomposés.

5° Nous introduisons dans l'appareil ;

Solution décinormale d'acide chlorhydrique...	10cc
— de sel marin...........	10
Sucre candi..............................	5gr

Nous recueillons en fractionnant. La quantité de chlore évaluée en liqueur décime d'argent est :

Produit recueilli à 100°.....................	8cc,40
— de 100 à 130°...............	2,05
— au-dessus de 130°..........	2,05
Chlorure de sodium restant..................	7,40

6° Nous mettons dans notre appareil :

Solution décime d'acide chlorhydrique........	10cc
— de sel marin................	10
Albumine................................	5gr

On obtient, en solution décime d'argent :

	cc
Acide chlorhydrique dégagé à 100°	3,10
— dégagé à 130°	7,10
— à carbonisation totale	4,80
Chlorure de sodium restant	4,70

7° Nous mélangeons :

Solution décime d'acide chlorhydrique	10cc
— de sel marin	10
Sucre	5gr
Albumine	5

On obtient, en solution décime d'argent :

	cc
Acide chlorhydrique dégagé à 100°	3,05
— dégagé à 130°	6,80
— à carbonisation	4,50
Chlorure de sodium	5,40

On voit *qu'à 130° la plupart des chlorures ne dégagent point d'acide chlorhydrique. Le chlorure de magnésium fait exception.*

La présence d'acides organiques fixes produit une décomposition des chlorures plus ou moins sensible.

Quant aux matières organiques neutres, elles décomposent également une portion du chlorure de sodium et empêchent une partie de l'acide chlorhydrique libre de se dégager à 100°.

Mais, si l'on fractionne, ainsi que nous l'avons conseillé, en recueillant d'abord tout ce qui passe jusqu'à 130° on obtient sensiblement tout l'acide chlorhydrique que l'on a mis, et si, d'autre part, on évite de dépasser la température de 130° on retrouve sensiblement tout le chlorure de sodium.

Les expériences qui précèdent montrent les causes d'erreurs dans la séparation des chlorures et de l'acide chlorhydrique. Ce sont la présence de la magnésie, l'existence des acides fixes et celle des corps organiques neutres.

La seconde cause est surtout importante et ne peut être évitée. La présence d'un acide fixe minéral ou organique entraîne nécessairement le dégagement, à l'état d'acide chlorhydrique, d'une portion du chlore des chlorures. Que l'on recueille le produit de la distillation, comme nous le faisons, ou que l'on procède par différence, comme Tardieu et MM. Hayem et Winter, le résultat est le

même. Il faut s'attendre, de ce chef, à un déficit dans les chlorures et à un excès dans l'évaluation de l'acide chlorhydrique libre.

Quant à la présence des corps neutres, bien qu'ils paraissent se comporter différemment sous l'action de la chaleur suivant qu'ils renferment de l'azote ou n'en contiennent pas, puisque, dans le premier cas ils donnent un produit de distillation alcalin, et dans le second, ils laissent distiller un liquide acide, le résultat au point de vue analytique est le même :

1° Ils décomposent, au-dessus de 130° une partie du chlorure de sodium ;

2° Ils retiennent au-dessus de 100° une partie de l'acide chlorhydrique libre.

Les corps azotés, carbonisés en présence du chlorure de sodium, engendrent du chlorhydrate d'ammoniaque que nous avons pu isoler des produits de la condensation. Le résidu de la carbonisation est alcalin. Le chlore de ce sel ammoniac appartient en réalité au chlorure de sodium auquel il a été emprunté par réaction pyrogénée avec les albuminoïdes. Il doit être compté en chlorure de sodium.

Nous ne savons pas exactement la cause pour laquelle les composés organiques non azotés décomposent partiellement le chlorure de sodium au-dessus de 130°; ni la raison pour laquelle les corps organiques retiennent, au-dessus de 100°, une portion de l'acide chlorhydrique libre.

Quoi qu'il en soit, l'opérateur qui compte comme libre l'acide chlorhydrique volatilisé à 100° seulement, et celui qui compte comme chlorure de sodium ce qui reste après carbonisation commettent chacun une erreur. Ils ne retrouvent dans le mélange qu'une partie de l'acide chlorhydrique ou du sel marin qu'on y a mis. Entre 100° et la carbonisation une proportion importante de chlore se volatilise provenant en partie de l'acide chlorhydrique libre, en partie du sel marin.

Mais si l'on recueille, comme nous l'avons prescrit en 1892, d'une part, le chlore passant au-dessus de 130° et le comptant comme acide chlorhydrique libre ; d'autre part, le chlore restant au-dessus de cette température (on peut le dégager par l'addition d'acide sulfurique) et le comptant comme chlorure de sodium, on voit que les résultats s'éloignent aussi peu que possible des quantités mises en expérience.

III

Appliquons maintenant les notions qui précèdent à l'essai du suc

gastrique et à l'interprétation des résultats obtenus par diverses méthodes.

1° *Suc gastrique de chien.* — Tous les résultats sont exprimés en chlore.

	Lescœur et Malibran.		Hayem et Winter.
HCl à 100°	0gr,002	HCl libre	0gr,007
HCl de 100 à 130°	0,007	Chlore organique	0,022
HCl de 130° à la carbonisation	0,007		
Chlorure de sodium restant	0,051	Chlorure de sodium	0,0365
Total	0,067	Chlore total	0,066

2° *Suc gastrique humain*, après le repas d'épreuve prescrit par MM. Hayem et Winter.

	Lescœur et Malibran.		Hayem et Winter.
HCl à 100°	0gr,025	HCl libre	0gr,022
HCl de 100 à 130°	0,032	Chlore organique	0,052
HCl de 130° à la carbonisation	0,016		
Chlorure de sodium restant	0,084	Chlorure de sodium	0,080
Total	0,157	Chlore total	0,154

3° *Autre suc gastrique*, recueilli dans les mêmes conditions.

	Lescœur et Malibran.		Hayem et Winter.
HCl à 100°	0gr,024	HCl libre	0gr,022
HCl de 100 à 130°	0,015	Chlore organique	0,091
HCl de 130° à la carbonisation	0,063		
Chlorure de sodium restant	0,068	Chlorure de sodium	0,062
Total	0,170	Chlore total	0,175

4° *Autre suc gastrique.*

	Lescœur et Malibran.		Hayem et Winter.
HCl à 100°	gr 0,068	HCl libre	gr 0,060
HCl de 100 à 130°	0,051		
HCl de 130° à la carbonisation	0,200	Chlore organique	0,254
Chlorure de sodium restant	0,091	Chlorure de sodium	0,080
Total	0,400	Chlore total	0,394

5° *Autre suc gastrique.*

	Lescœur et Malibran.		Hayem et Winter.
HCl à 100°	gr 0,084	HCl libre	gr 0,077
HCl de 100 à 130°	0,086		
HCl de 130° à la carbonisation	0,040	Chlore organique	0,140
Chlorure de sodium restant	0,160	Chlorure de sodium	0,148
Total	0,370	Chlore total	0,365

Cette série d'expériences montre :

1° En ce qui concerne l'acide chlorhydrique recueilli à 100° et le chlore total, la concordance des méthodes ;

2° Mais des divergences se produisent dans les autres évaluations. Le chlorure de sodium de MM. Hayem et Winter est toujours trop faible par rapport à nos résultats qui sont déjà en déficit, comme nous l'avons vu.

Le désaccord provient de la formation d'une certaine dose de chlorhydrate d'ammoniaque ; lequel exige pour être volatilisé une température très élevée. Nous avons quelque peine à le rassembler en totalité dans notre barboteur, tandis que MM. Hayem et Winter le chassent de leur capsule avec la plus grande facilité. Ce chlorhydrate, nous l'avons dit, représente du chlorure de sodium décomposé. Il devrait être compté en chlorure de sodium.

Inversement, pour la même cause, le *chlore organique* se trouve trop fort par rapport à nos résultats (chlore recueilli de 100° à la carbonisation totale).

Nous voyons qu'il y a dans le *chlore organique* de MM. Hayem et Winter deux portions ; l'une formée des composés neutres, tels

que le chlorhydrate d'ammoniaque, est faite, au moins en partie, aux dépens du chlorure de sodium par l'action de la chaleur et n'a qu'une existence artificielle. L'autre portion correspond à de l'acide chlorhydrique rendu libre à une température supérieure à 100°.

Les deux fractions de l'acide chlorhydrique passent l'une au-dessous de 100°; l'autre à une température peu supérieure en général à 100°. Leurs proportions respectives, dans un même échantillon, changent rapidement dans l'intervalle des opérations d'analyse. Ainsi nous avons trouvé par litre :

	SUC GASTRIQUE 1.		SUC GASTRIQUE 2.	
	HCl à 100°.	HCl au-dessus de 100°.	HCl à 100°.	HCl au-dessus de 100°.
	gr	gr	gr	gr
Au moment de la réception.......	0,580	2,540	0,820	1,000
Le lendemain.....................	0,110	2,950	0,500	1,390
Le surlendemain.................	»	»	0,347	1,450

Ainsi l'acide chlorhydrique *dit libre* diminue et tend à disparaître dans les sécrétions tardivement examinées. La production et les variations de l'acide chlorhydrique faiblement combiné se rattachent à la présence des matières organiques, dans des conditions qui paraissent indépendantes de toute action stomacale.

On se trouve ainsi conduit à examiner la signification des portions de chlore désignées sous le nom d'acide chlorhydrique libre ou faiblement combiné, et de chlore organique.

C'est M. Ch. Richet qui a signalé le premier l'existence dans le suc gastrique de composés organiques chlorés. MM. Hayem et Winter ont indiqué une méthode analytique pour apprécier la quantité de *chlore organique* et ont transporté cette donnée dans la clinique. Mais ces notions sont toujours restées assez confuses.

Il ne paraît pas jusqu'à présent que les variations du *chlore organique* aient conduit en pathologie à des distinctions précises. Le rôle physiologique du *chlore organique* demeure problématique. Au point de vue chimique, il représente une donnée artificielle. C'est une notion destinée à disparaître.

Il importe de remarquer que le *chlore organique*, un moment introduit dans la chimie et l'urine par l'application, à son analyse,

des méthodes de MM. Hayem et Winter (1), a dû disparaître devant les expériences plus précises de MM. Petit et Terrat (2).

Au contraire la notion ancienne de l'acide chlorhydrique (et il faut entendre ainsi la somme de l'acide chlorhydrique qui se dégage à 100° et celui qui part un peu au-dessus) n'a rien perdu de sa valeur. Elle paraît, en physiologie, mesurer le travail digestif. Son évaluation, au point de vue chimique est, avec de certaines réserves, susceptible d'une suffisante précision.

La distinction entre la portion de l'acide chlorhydrique qui est dégagée à 100° et celle qui ne part qu'au-dessus est également susceptible d'être effectuée avec exactitude. Mais nous ignorons totalement à quoi elle correspond au point de vue chimique. Il paraît donc prudent d'attendre de nouvelles expériences pour tirer de cette donnée des conclusions en physiologie et en pathologie.

En résumé :

1° La séparation et le dosage d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium n'est pas toujours possible avec exactitude. Les principales causes d'erreurs sont la présence des substances organiques neutres et surtout celle des acides fixes.

2° En ce qui concerne plus particulièrement l'essai du suc gastrique, la méthode que nous avons décrite en 1892, M. le Dr Malibran et moi, donne les résultats les plus rapprochés de la vérité. Elle consiste à recueillir les produits volatilisés au-dessous de 130° et à les compter comme acide chlorhydrique, cette donnée représentant l'acide chlorhydrique libre actuellement ou ayant été libre dans le mélange à un moment donné. Le résidu est traité par une solution d'acide phosphorique et le chlore qui se dégage est compté en chlorure de sodium.

La méthode de MM. Hayem et Winter donne des résultats inexacts en chlorure de sodium. Leur acide chlorhydrique libre ne représente pas l'acide chlorhydrique ayant été réellement employé. Le chlore *dit organique* est une donnée hypothétique. Elle est formée d'une part avec les erreurs d'évaluation du chlorure de sodium, d'autre part avec l'acide chlorhydrique volatil au-dessus de 130°.

Ce dernier, acide chlorhydrique faiblement attaché (à quoi paraît actuellement se réduire le chlore organique), est une portion de l'acide chlorhydrique libre qui se trouve retenue au-dessus de 100° par la matière organique azotée ou non. Ses rapports avec l'acide

(1) Berlioz et Lépinois, Étude sur les différentes combinaisons du chlore dans l'urine (*Journal de pharmacie*, t. 29, p. 288).

(2) Petit et Terrat, Du chlore dans l'urine (*Journal de pharmacie et de chimie* (5), t. 29, p. 585).

chlorhydrique total paraissent très variables. Son rôle chimique est inconnu. Il n'est pas démontré qu'il ait une fonction spéciale dans le chimisme stomacal.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 29. — Sur l'utilisation des gaz de hauts-fourneaux; par M. G. ARTH.

On sait depuis longtemps que les gaz sortant du gueulard entraînent, mécaniquement ou à l'état de vapeurs, un grand nombre de substances dont la nature et la quantité varient avec les matières qui constituent le lit de fusion. Jusqu'ici ces gaz n'ont été utilisés que comme combustible pour chauffer le vent destiné à l'alimentation du haut-fourneau et pour fournir à l'usine la vapeur dont elle a besoin. Quelques établissements soumettent les gaz à un lavage plus ou moins efficace, en vue d'arrêter les poussières entraînées et d'éviter ainsi l'encrassage trop fréquent des appareils Withwell ou Cooper annexés aux fourneaux, mais généralement sans tirer parti du liquide qui a servi à faire cette opération (1).

Dans un brevet français de 1893 (n° 234431) M. Gredt, ingénieur aux usines d'Esch (Luxembourg) se propose de faire subir aux gaz un lavage méthodique et parfait, dans le but de les dépouiller complètement de leurs poussières et aussi de récupérer les substances solubles recueillies dans l'eau de lavage. On arriverait ainsi, d'une part, à ne plus nettoyer les appareils à chauffer le vent qu'après plusieurs mois de marche, au lieu de faire cette opération toutes les 5 ou 6 semaines et, d'autre part, on pourrait exploiter les matières dissoutes qui en vaudraient la peine.

Avec les minerais du gisement Lorraine-Luxembourg les gaz renferment outre l'ammoniaque et le cyanogène, des sels de *potassium*, de *sodium*, de *calcium* et une certaine quantité d'*iode*.

J'ai eu l'occasion d'examiner récemment le mélange salin obtenu à Esch, après évaporation des eaux de lavage et calcination du résidu, en suivant le procédé de M. Gredt.

Cette matière contenait environ 11 0/0 de substances insolubles

(1) A l'usine Saint-Louis, près de Marseille, on produit du sulfate de potassium avec les eaux de lavage des gaz,

dans l'eau ($CaCO^3$, FeS, silicates alumineux, charbon, etc.). Dans la portion soluble, on a trouvé :

Iode	1.43 %
Chlore	45.94
Potassium	13.12
Calcium	4.62

(ces nombres étant relatifs à la matière totale comprenant le résidu insoluble). Le sodium qui s'y trouve aussi en quantité notable, un peu d'eau, d'acide sulfurique etc., n'ont pas été dosés.

D'après les calculs de l'inventeur, on pourrait récupérer environ 100 kilogrammes de ces sels calcinés par 100 tonnes de fonte produite ; 100 tonnes de fonte correspondraient donc à 1^{kgr},869 d'iodure, plus 24^{kgr},22 de chlorure de potassium.

Les opérations que M. Gredt propose d'adjoindre à la fabrication de la fonte visent donc tout un ensemble de perfectionnements dont les résultats doivent être :

1° Une économie notable dans la construction et l'entretien des appareils à chauffer le vent;

2° L'exploitation d'un certain nombre de sous-produits tels que, ammoniaque, iode, chlorure de potassium qui, jusqu'à ce jour sont négligés dans les usines qui fabriquent la fonte.

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la solubilité de l'ozone; l'abbé MAILFERT (*C. R.*, t. **119**, p. 951). — L'ozone, quoi qu'on en ait dit pendant longtemps, est soluble dans l'eau. Si on recueille de l'ozone concentré sur la cuve à eau, cette eau exhale une forte odeur d'ozone. Cette eau, agitée avec de l'éther ou de l'acide chromique, donne la réaction de l'eau oxygénée, fournie par l'action de l'ozone sur l'éther.

La solubilité a été déterminée, non par les méthodes ordinaires, qu'il eût été difficile d'employer, mais en dosant directement l'ozone dissous dans l'eau et l'ozone non dissous qui restait dans le mélange gazeux au-dessus de la solution. Le rapport de ces deux quantités d'ozone, préalablement ramenées au même volume, indiquait la solubilité à la température de l'expérience.

Voici comment on opérait :

On se servait de flacons ordinaires de 2 à 5 litres bouchés à l'émeri et de ballons de forme ovoïde de 3 à 4 litres continués à leurs extrémités par deux tubes munis de robinets. L'un des tubes, terminé par un entonnoir, permettait de remplir le ballon d'eau, puis d'ozone. Ces flacons ou ballons remplis d'eau distillée étaient placées sur la cuve à eau et l'on y faisait arriver de l'ozone très concentré (0gr,080 à 0gr,120 par litre), obtenu avec l'appareil de M. Berthelot. On les enlevait quand ils étaient remplis d'ozone aux deux tiers ou aux trois quarts et on les mettait dans un endroit peu éclairé en les couchant. De temps en temps on les retournait et on les agitait doucement pour renouveler la surface de l'eau.

Au bout de deux ou trois jours et quelquefois plus, on faisait écouler l'eau dans un flacon où avait été mise une quantité de liqueur arsénieuse suffisante pour détruire l'ozone dissous. Puis on introduisait dans l'ozone gazeux la quantité nécessaire de la même liqueur arsénieuse et l'on faisait les dosages suivant la méthode de Thenard. Les résultats obtenus avec les ballons ou les flacons ont été très sensiblement les mêmes.

Le tableau suivant donne, dans la première colonne, la température ; dans la deuxième, les poids d'ozone dissous dans 1 litre d'eau ; dans le troisième, les poids d'ozone existant dans un litre du mélange gazeux au-dessus de la solution, et dans la quatrième colonne le rapport des deux poids correspondants, c'est-à-dire le coefficient de solubilité de l'ozone pour chaque température.

TEMPÉRATURES.	POIDS DE L'OZONE dissous dans 1 litre d'eau.	POIDS DE L'OZONE dans 1 litre du mélange gazeux.	RAPPORTS des deux poids d'ozone ou coefficients de solubilité de l'ozone.
	mgr	mgr	
0°	39,4	61,5	0,641
6	34,3	61	0,562
11,8	29,9	59,6	0,500
13	28	58,1	0,482
15	25,9	56,8	0,456
19	21	55,2	0,381
27	13,9	51,4	0,270
32	7,7	39,5	0,195
40	4,2	37,6	0,112
47	2,4	31,2	0,077
55	0,6	19,2	0,031
60	0,0	12,3	0,000

A 0°, la solubilité de l'ozone est donc 15 fois plus grande que celle de l'oxygène.

Dans l'eau acidulée, la solubilité est la même que dans l'eau pure jusqu'à 20°. Elle est plus grande à partir de 20°. P. A.

Recherches sur les dérivés monocarbonés; Louis HENRY. — § **VII. Sur les dérivés alcoylés de l'alcool amidométhylique** $H^2C<^{OH}_{AzH^2}$ (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. **28**, p. 000). — I. ALCOOLS AMINOMÉTHYLIQUES MONO-ALCOYLÉS $H^2C<^{OH}_{AzH.X}$. — *Alcool méthylaminométhylique* (méthylamino-méthanol) $H^2C<^{OH}_{AzH(CH^3)}$. — Se prépare par l'action de la méthylamine sur l'aldéhyde formique en excès. On sépare au moyen du carbonate de potasse sec. Liquide incolore, à odeur piquante, soluble dans l'eau, densité 0,9524 à 11°,6. Au contact de KOH solide, il se transforme en $H^2C=AzCH^3$ (Ebull. 166°). Avec la dibenzylamine donne $H^2C<^{Az(CH^3)}_{Az(CH^2.C^6H^5)^2}$, cristallisant bien dans l'éther.

Alcool éthylaminométhylique (éthylaminométhanol)

$$H^2C<^{OH}_{AzH(C^2H^5)}.$$

— Liquide incolore, soluble dans l'eau, à odeur piquante. Densité 0,9091 à 11°,6. Avec KOH solide $H^2C=AzC^2H^5$ (Ebull. 207-208°) (éthyliminométhane).

Alcool propylaminométhylique (propylaminométhanol)

$$H^2C<^{OH}_{AzH.CH^2.CH^2.CH^3}.$$

— Très peu soluble dans l'eau, à odeur piquante. Densité 0,8993 à 11°,6.

Alcool isobutylaminométhylique (méthopropylaminométhanol). — Liquide incolore, à odeur piquante, insoluble dans l'eau; densité 0,8651 à 11°,6.

Alcool isoamylaminométhylique (méthobutylaminométhanol). — Le produit présente les mêmes caractères que le précédent. Densité 0,8922 à 11°,6.

Alcool benzylaminométhylique (phénométhylaminométhanol) $H^2C<^{OH}_{Az.CH^2.C^6H^5}$. — Le mélange de l'amine avec le méthanol

donne une huile insoluble qui, desséchée en présence de SO^4H^2, se prend à la longue en masse cristalline. Le produit cristallise dans l'éther et fond à 43°.

II. Alcools aminométhyliques di-alcoylés $H^2C<^{OH}_{AzX^2}$. — L'aldéhyde formique se combine également aux amines secondaires pour donner les corps suivants. L'opération se fait comme plus haut.

Alcool diméthylaminométhylique (diméthylaminométhanol). — Liquide incolore, mobile, d'odeur très piquante, densité 0,8170 à 11°,6. Soumis à la distillation, il passe surtout vers 80-83°; l'auteur fait remarquer que c'est précisément le point d'ébullition de $CH^2<^{Az(CH^3)^2}_{Az(CH^3)^2}$. L'alcool fournit par l'action du sodium un dérivé monosodé. La diméthylamine donne $CH^2<^{Az(CH^3)^2}_{Az(CH^3)^2}$. KOH solide donne la même amine, de l'eau et du méthanol. HCAz donne avec dégagement de chaleur $CH^2<^{CAz}_{Az(CH^3)^2}$.

Alcool diéthylaminométhylique (diéthylaminométhanol). — Densité 0,8529 à 11°,6. Se combine à la diéthylamine pour former $H^2C<^{Az(C^2H^5)^2}_{Az(C^2H^5)^2}$ (Ebull. 168°), mais la réaction n'est pas complète. Avec la dipropylamine, on obtient $H^2C<^{Az(C^2H^5)^2}_{Az(C^3H^7)^2}$, mais ce corps comme d'autres composés mixtes donne par ébullition $H^2C<^{Az(C^3H^7)^2}_{Az(C^3H^7)^2}$.

Alcool dipropylaminométhylique (dipropylaminométhanol). — Densité 0,8482 à 11°,6.

Alcool diisobutylaminométhylique (diméthopropylaminométhanol). — Densité 0,8524 à 11°,6. Donne avec la dibenzylamine une masse qui cristallise dans l'éther $H^2C<^{Az(C^4H^9)^2}_{Az(CH^2.C^6H^5)^2}$.

Alcool diisoamylaminométhylique (diméthobutylaminométhanol). — Densité 0,8236 à 11°,6. Il réagit comme le précédent pour donner $H^2C<^{Az(C^5H^{11})^2}_{Az(CH^2.C^6H^5)^2}$.

Alcool amyléno-aminométhylique (pipéridylméthanol). — S'obtient en faisant agir la pipéridine sur le méthanol. Liquide de densité 0,9091 à 9°,6. Avec une seconde molécule de pipéridine il donne $H^2C<^{Az=C^5H^{10}}_{Az=C^5H^{10}}$ (Ebull. 237-238). Avec la dibenzylamine $H^2C<^{Az=C^5H^{10}}_{Az(CH^2.C^6H^5)^2}$, fus. à 101-102°. Le produit $H^2C<^{Az=(C^5H^{10})}_{Az(CH^3)^2}$

se scinde par distillation en les deux composés simples correspondants. On s'explique donc que $H^2C{<}^{OH}_{Az=C^5H^{10}}$ donne

$H^2C{<}^{Az(C^5H^{10})}_{Az(C^5H^{10})}$ (Ebull. 238°) par distillation.

Alcool dibenzylaminométhylique (diphénométhylaminométhanol). — Fusible à 96° ; vers 40° il réagit avec une seconde molécule de dibenzylamine pour donner un produit cristallisé. M. D.

Sur le passage de l'acide propionique *(propanoïque)* **à l'acide lactique** *(propanoloïque)*; **Fernand GAUD** *(C. R.*, t. **119**, p. 905). — 50 grammes d'alcool propylique, chauffés à 240° pendant deux cents heures avec la liqueur de Fehling, ont donné 4 grammes d'acide éthylénolactique et 3gr,50 d'acide lactique ordinaire.

A ce sujet l'auteur rappelle que l'acétate de cuivre peut donner de l'acide glycolique (Cazeneuve).

Dans le cas présent, la formation d'acide lactique à partir de l'acide propionique dégage + 1 calorie, calculée d'après l'équation

$$2[(C^3H^5O^2)^2Cu] + 2H^2O = Cu^2 + 2(C^3H^6O^3) + 2(C^3H^6O^2).$$

La seule autre réaction qu'il soit permis de supposer possible

$$2[(C^3H^5O^2)^2Cu] + 2H^2O = 2CuO + 4(C^3H^6O^2)$$

est endothermique et absorbe — 8cal,4.

En vertu du principe du travail maximum, la première réaction se produira dans tous les cas où aucun autre agent que la chaleur n'interviendra.

Il est facile de se rendre compte de ce fait : il suffit de chauffer à 180-200° du propionate de cuivre avec un excès d'eau. Au bout de cinquante à soixante heures, on trouve dans les tubes du cuivre cristallisé de petites quantités d'oxyde cuivreux, de l'acide propionique et de l'acide lactique dissous dans l'eau avec un excès de propionate non décomposé. P. A.

Procédés optiques pour le dosage de l'albumine et de l'acide urique dans les urines; A. CLARENCY *(Journ. de Ph. et de Ch.*, t. **30**, p. 484). — *Albumine.* — 20 centimètres cubes d'urine sont filtrés avec soin jusqu'à limpidité parfaite. Si ce résultat n'est pas atteint, on ajoute un 1/2 centimètre cube d'une solution d'azotate d'argent à 17/1000e et l'on filtre à plusieurs reprises jusqu'à complet éclaircissement. Dans un tube gradué, on prend 12 centimètres cubes d'urine clarifiée et 8 centimètres cubes d'acide trichloracé-

tique à 12,5 0/0. On agite, on laisse reposer trois minutes et on introduit dans l'appareil Aglot qui sert à l'analyse des tannins.

L'épaisseur E de la couche liquide nécessaire pour éteindre la lumière est inversement proportionnelle à la quantité Q d'albumine. $E \times Q =$ constante. La valeur de la constante est 8,2. Par exemple, faut-il une épaisseur de $14^{mm},5$ pour éteindre la lumière, on a $Q = \frac{8,2}{14,5}$ soit $0^{gr},56$ par litre.

Les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus par pesée, mais la méthode est beaucoup plus rapide.

Acide urique. — On a trois solutions préparées d'avance.

Solution A.

Sel de Seignette	40^{gr}
Hyposulfite de sodium	20^{gr}
Eau distillée Q.S pour	250^{cc}

Solution B.

Eau distillée Q.S pour	250^{cc}
Sulfate de cuivre	$3^{gr},50$

Solution C.

Sirop de glucose à 36°	»

Au moment du besoin, on mélange 3 centimètres cubes de A, 7 centimètres cubes de B et 10 centimètres cubes de C. On a ainsi une dissolution d'hyposulfite cuivreux.

On agite l'urine pour mettre en suspension l'acide urique et les urates, on en prélève rapidement 25 centimètres cubes qu'on met dans une fiole de Bohême, on ajoute $0^{gr},3$ de carbonate de sodium pur et sec et on chauffe au bain-marie un quart-d'heure. On dissout ainsi les urates. On laisse refroidir et on filtre. 20 centimètres cubes de cette urine limpide sont mélangés à 10 centimètres cubes de solution cuivreuse ; on laisse reposer cinq minutes, on verse dans l'appareil Aglot et on vise avec le verre opale.

La constante est ici de 5,6. $Q = \frac{E}{5,6}$

P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 25 JANVIER 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

M. le Président ouvre la séance et remercie la Société du grand honneur qu'elle lui a fait. Il rappelle les services inoubliables rendus par son prédécesseur, M. Scheurer-Kestner. Quant à lui, il ne peut qu'assurer la Société de son entier dévouement.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. GOELZER, préparateur au lycée Buffon, à Paris ;
M. CHABAUD (Victor), rue de la Sorbonne, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. S. W. MUURLING, à La Haye, Zoutman straat, 1 ;
M. BUART (Charles), chimiste à la Monnaie (Guatemala) ;
M. GUÉRIN (René), chimiste à la Monnaie (Guatemala) ;
M. CAVALIER (Jacques), maître de conférences à la Faculté de Rennes.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. ROBIN (Pierre), pharmacien de 1re classe, interne à l'hôpital Beaujon, présenté par MM. LEXTREIT et AUDISTÈRE ;
M. de LAIRE, 92, rue Saint-Charles, à Paris, présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et FRIEDEL ;
M. WINTER (J.), chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 13, rue du Val-de-Grâce, à Paris, présenté par MM. LEXTREIT et AUGER.

Est proposé pour être membre non résident :

M. le Dr ANTONIO DE GORDON, professeur de physiologie à l'Université de la Havane (île de Cuba), présenté par MM. PETIT et BÉHAL.

M. Villiers présente, au nom de M. V. Chabaud, un appareil destiné à éviter les rentrées d'eau qui peuvent résulter des variations de pression de l'eau qui alimente les trompes. La soupape est en verre, mais disposée de telle sorte que les effets de la capillarité ne l'empêchent pas de s'ouvrir lorsque le vide se rétablit entre la trompe et la soupape. En outre, aucune projection d'eau ne peut se produire au-dessus de la soupape. Enfin l'appareil peut être très facilement nettoyé.

M. Villiers a entrepris l'étude des transformations moléculaires, immédiates ou lentes, que peuvent éprouver un grand nombre de corps, solubles ou insolubles, solides, liquides ou gazeux, simples ou composés, après leur mise en liberté.

Dans une séance précédente, il a rappelé l'hypothèse, déjà ancienne, puisqu'elle est une conséquence nécessaire des principes de la notation atomique, et très nettement développée en 1880 par M. Wurtz dans son ouvrage sur la *Théorie atomique*, d'après laquelle les éléments pourraient entrer dans la constitution même des corps composés sous des états de condensation moins avancés que ceux sous lesquels nous les connaissons. C'est cette hypothèse qu'il cherche à démontrer par l'expérience directe.

L'existence de l'oxygène à l'état protomorphique paraît déjà indiquée par ce fait que, dans les réactions qui donnent de l'oxygène à froid, l'oxygène est généralement accompagné d'ozone. Mais, avant d'entreprendre des recherches dans ce sens sur les corps simples, il est nécessaire de définir les conditions de stabilité des corps protomorphes, dans les cas où l'on peut les obtenir (sulfures, oxydes, précipités).

Un certain nombre de faits relatifs aux condensations successives des précipités sont déjà connus ; une étude de ces faits et de ceux qui sont encore restés inaperçus peut, en outre, indiquer la présence d'un grand nombre de composés nouveaux et montrer des réactions applicables à la chimie analytique.

M. Villiers montre que certaines propriétés des sulfures de nickel, de cobalt, de zinc, de platine, etc., indiquent nettement l'existence de ces corps à l'état protomorphique et il donne, comme première application, un procédé très sensible de séparation qualitative du nickel et du cobalt.

Il se propose d'indiquer prochainement les conditions dans lesquelles se produisent ces transformations et de montrer que l'étude des propriétés des corps, après leur mise en liberté, peut permettre, dans certains cas, de différencier les fonctions que possèdent les éléments dans les composés.

M. TANRET a étudié l'action que l'acétate de soude fondu et le chlorure de zinc ont sur la formation des éthers acétiques des sucres, quand on chauffe ces derniers avec l'acide acétique anhydre, en présence d'un de ces sels. Il a examiné successivement les cas des sucres stables, comme les inosites, des saccharoses et des polysaccharides sensibles à l'action des acides et enfin du glucose.

Il a obtenu avec le glucose trois éthers pentacétiques cristallisés, très solubles dans le chloroforme, et que leurs différentes solubilités dans l'alcool et l'éther permettent de séparer les uns des autres. Ces éthers, chauffés dans le vide, peuvent être sublimés sans altération. La pentacétine α fond à 130° et est légèrement dextrogyre : $a_D = +4°$ (chloroforme). La pentacétine β fond à 82° ; $a_D = +59°$. La pentacétine γ fond à 111° ; $a_D = +101°,75$.

Le pentacétyldextrose de Erwig et Kœnigs, qui fond vers 111° et a un pouvoir rotatoire voisin de $a_D + 15°$ est un mélange des pentacétines α et β, qu'on peut séparer facilement l'une de l'autre en mettant à profit la plus grande solubilité de la pentacétine β dans l'alcool et l'éther.

M. DELÉPINE revient sur l'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine. Il a répété cette hydrogénation avec le zinc, l'acide chlorhydrique et la base, en faisant passer l'excès d'hydrogène dans l'eau de baryte. Il a opéré à froid et n'a pu trouver que des traces d'acide carbonique, dues aux petites quantités de carbonate de zinc que le métal grenaillé contient toujours. Il a de nouveau retrouvé la triméthylamine et l'a identifiée par le point de fusion (66°) du dérivé iodé que donne le réactif de Bouchardat avec cette base.

Une autre expérience, faite avec les systèmes

$$4AzH^4Cl + 6CH^2O \qquad \text{et} \qquad (CH^2)^6Az^4 + 4HCl$$

lui a donné, par le réactif de Bouchardat, un précipité iodé, fusible à 88° et contenant trois fois plus d'azote que le précédent. Il le croit formé par un iodure d'hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4.I^3.IH + 3H^2O$.

Il maintient donc l'hydrogénation comme cause de la formation de la triméthylamine.

MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ont cherché à reproduire les sélénio-phosphures correspondant aux sulfo-phosphures qu'ils ont décrits comme prenant naissance par l'action de la chaleur au rouge sur leurs éléments contenus dans un tube de verre de bohême maintenu par un revêtement de sable tassé entre ce verre de bohême et une gaine métallique.

En chauffant le phosphore, le sélénium avec l'argent, le fer, le plomb, le cuivre, l'étain dans les proportions correspondant aux composés PSe^3Ag^2, PSe^3Fe^2, $P^2Se^6Pb^2$, PSe^3Cu^2, P^2Se^6Sn, ils ont obtenu des produits cristallins. Ceux d'argent et de cuivre sont en aiguilles visibles à l'œil nu. Les analyses longues, et particulièrement difficiles dans ces composés séléniés, ne sont pas terminées ; pourtant celles relatives au sel de cuivre concordent bien avec la formule écrite plus haut.

Pour recueillir le précipité de sélénium, MM. Friedel et Chabrié ont réussi à obtenir des résultats satisfaisants en le filtrant sur un filtre de terre poreuse comme lorsqu'on veut séparer une culture microbienne des micro-organismes. La différence de poids du filtre en terre lavé à l'alcool et séché à 110° avant et après la filtration donne le poids du sélénium. Ce procédé de filtration doit être recommandé chaque fois qu'un précipité doit être pesé sans être calciné au rouge.

M. Prud'homme, dans une deuxième note sur les matières colorantes sulfonées, rectifie la formule qu'il a donnée dans la première, pour le produit incolore provenant de l'action de la soude sur la fuchsine acide. Ce corps doit s'écrire $HO\text{-}C\equiv(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$: il est l'analogue de la rosaniline. L'auteur montre le parallélisme des réactions de celle-ci et de son dérivé sulfoné : combinaison directe avec l'acide carbonique, décomposition des sels ammoniacaux, précipitation des oxydes de magnésie, zinc, plomb, etc., qui indiquent des propriétés basiques énergiques. Il en conclut que ces corps se comportent comme des bases organiques hydratées et que leurs réactions sont comparables à celles de NaOH.

La Société a reçu une note de M. Léon Lefèvre, *sur la constitution du vert à l'iode.*

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Un livre de MM. Guignet, Dommer et Grandmougin, intitulé : *Blanchiment et apprêts, teinture et impression, matières colorantes ;*

Plusieurs opuscules de M. le Dr Antonio de Gordon, intitulés :
Los incendios, los bomberos y la higiene;
Higiene del ciclismo en Cuba;
Y forme acerca de la obra de technica anatomica;
Medicina indigena de Cuba.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 30. — Sur les sulfures de nickel et de cobalt; par M. A. VILLIERS.

Les sulfures de nickel et de cobalt sont fort difficilement attaquables par l'acide chlorhydrique, même lorsque celui-ci est employé dans un état de concentration tel qu'il puisse facilement dissoudre les sulfures des métaux tels que l'antimoine, l'étain, le cadmium, etc., dont les sels sont complètement précipitables, en solution acide diluée, par l'hydrogène sulfuré. Il y a là une contradiction avec ce fait, que les solutions des sels neutres de nickel et de cobalt à acide minéral ne sont pas précipités immédiatement par l'acide sulfhydrique, et ne le sont pas du tout à froid, en présence d'un léger excès d'acide.

Cette contradiction peut s'expliquer en supposant que les sulfures de ces deux métaux, au moment de leur mise en liberté par les sulfures alcalins, se produisent sous un état différent de celui sous lequel nous les connaissons. Ils seraient, sous cet état, attaquables par les acides, comme l'est le sulfure de zinc; plus facilement même, car les sels de zinc sont partiellement précipitables par l'hydrogène sulfuré, dans des conditions d'acidité pour lesquelles on ne constate aucune précipitation immédiate des sels de nickel et de cobalt; mais ils éprouveraient de suite une condensation comparable à celle produite par la calcination sur l'alumine et le sesquioxyde de chrome précipités, et c'est à cette transformation moléculaire qu'ils devraient leur solubilité relative, de même que l'alumine et le sesquioxyde de chrome ont perdu, par la calcination, la propriété de se dissoudre dans les acides. Mais la transformation subie par les sulfures de nickel et de cobalt se ferait spontanément et d'une manière trop rapide pour que nous pussions constater les propriétés de ces sulfures, au moment où ils existeraient sous un état comparable à celui des deux sesquioxydes précipités, avant que ces derniers n'aient été transformés à la suite d'une élévation de température. Peut-être pourrait-on, en opérant la précipitation des sulfures de nickel et de cobalt à une très basse température, retarder cette condensation et constater l'existence de ces sulfures sous cette modification instable.

Quoi qu'il en soit, cette hypothèse nous paraît conforme aux faits si curieux étudiés, en 1882, par M. Baubigny (*C. R.*, t. **94**, p. 961, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715; t. **95**, p. 34). Tandis qu'une solution de sulfate neutre de nickel ne donne pas de précipité immédiat par l'action de l'hydrogène sulfuré, on constate que cette précipitation se produit cependant dès la température ordinaire, mais lentement; elle est à peine complète au bout d'un mois. La précipitation est activée par une élévation de température. Elle a lieu, même en présence d'un léger excès d'acide sulfurique. Enfin, la précipitation ne dépend pas de la dilution de la liqueur, mais seulement de la proportion entre les poids de l'acide et du métal en présence, contrairement à ce qui a lieu pour les sels de zinc. Pour ces derniers, en effet, les proportions de sulfure précipité augmentent avec la dilution de la liqueur.

M. Baubigny a attribué ces faits à la production d'un sulfhydrate de sulfure, présentant une stabilité variant avec la température et les conditions du milieu, se décomposant et se reformant successivement, et il a démontré, par une ingénieuse expérience, l'existence d'un sulfhydrate de sulfure de nickel insoluble dans l'eau. Il est probable que la plupart des sulfures métalliques, précipités en présence d'un excès d'hydrogène sulfuré, existent ainsi à l'état de sulfhydrates de sulfures. Le fait peut se vérifier en particulier pour le sulfure de zinc. Mais leur formation ne nous paraît pas suffire à expliquer les faits singuliers observés dans le cas du nickel, et que l'on ne constate pas avec le zinc et les autres métaux. Il semble difficile d'admettre une dissociation d'un sulfhydrate de sulfure, dissociation se produisant dans les conditions des expériences de M. Baubigny, c'est-à-dire dans un espace clos, et dans un milieu saturé à 0° d'hydrogène sulfuré, suivant un mécanisme en tout cas fort obscur, avec mise en liberté d'un sulfure semblable à celui qui doit rentrer de nouveau en combinaison avec l'hydrogène sulfuré, à la suite de ces décompositions et reconstitutions successives.

L'hypothèse précédente nous paraît, au contraire, en rendre compte facilement.

Une solution d'un sel de zinc neutre, ou légèrement acidulée par un acide minéral, étant soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, on observe une précipitation immédiate, qui se poursuit jusqu'à ce que la proportion d'acide mis en liberté par suite de cette séparation corresponde à un équilibre déterminé par le degré primitif d'acidité et variable par suite avec la dilution.

Il est probable qu'il se produit tout d'abord, avec les sels de nickel et de cobalt, un phénomène semblable, avec mise en liberté

de sulfure ou de sulfhydrate de sulfure, plus facilement attaquable au moment de sa formation que le précipité obtenu avec le zinc. Mais l'équilibre, qui tend à se produire, ne doit correspondre qu'à une mise en liberté de sulfure ou de sulfhydrate de sulfure infiniment faible et à peu près inappréciable. Le sulfure éprouve ensuite une transformation spontanée, correspondant à une condensation moléculaire simple ou à une condensation accompagnée d'une perte d'eau ou d'hydrogène sulfuré, qui le soustrait à l'action de l'acide dilué, sinon complètement, du moins dans des proportions telles que l'équilibre se trouve rompu et tend de nouveau à se rétablir. De là résulte une élimination lente du métal, jusqu'à une limite sensiblement indépendante de la dilution primitive de l'acide, vu la stabilité relative des sulfures formés en dernier lieu. Le sulfure de zinc, au contraire, même en supposant qu'il ait subi lui-même une transformation de même ordre, et dans l'état sous lequel nous le connaissons, est facilement attaquable par les acides, de sorte que, pour les sels de zinc, l'équilibre s'établit d'une manière définitive, et dépend directement de la proportion d'acide libre contenue dans le dissolvant. Il serait, d'autre part, plus difficilement attaquable par les acides que les sulfures de nickel et de cobalt sous leurs modifications primitives; c'est pourquoi la précipitation des sels de zinc serait plus rapide et l'équilibre atteint d'une manière presque immédiate.

D'autres faits montrent que le sulfure de nickel et d'autres sulfures métalliques paraissent posséder au moment même de leur formation, des propriétés différentes de celles qui correspondent aux sulfures précipités.

Sulfure de nickel. — Si l'on met en présence un précipité de sulfure de nickel et du sulfure d'ammonium, il se produit une dissolution partielle, manifestée par la coloration de la liqueur, après filtration. La coloration est assez intense, si le sulfure d'ammonium est fortement chargé de soufre ; mais si le réactif est absolument exempt de soufre, et si l'on évite l'accès de l'air pendant la filtration, la totalité du sulfure reste sur le filtre, et la liqueur filtrée est incolore.

Il en est de même avec le sulfhydrate de sulfure d'ammonium, avec les dissolutions de sulfure de sodium et de sulfhydrate de sulfure de sodium.

Il est facile, cependant, d'obtenir une liqueur exempte de soufre, et contenant en dissolution la *totalité* du métal. Si l'on verse, en effet, dans la solution d'un sel de nickel, un excès de soude, après

y avoir ajouté une quantité d'acide tartrique suffisante pour empêcher la précipitation de l'oxyde de nickel par l'alcali (1), l'hydrogène sulfuré n'y précipite plus le nickel, mais le sulfure qui se produit reste dissous dans le sulfure de sodium, même après que l'on a fait passer le gaz sulfhydrique jusqu'à refus. On obtient ainsi une liqueur, non plus colorée légèrement en brun, mais complètement noire, qui traverse le filtre sans laisser de résidu. Si, avant de faire passer l'hydrogène sulfuré, on a soin de diluer avec un grand volume d'eau, on peut suivre facilement les changements de couleur de la liqueur qui reste parfaitement limpide.

L'acide tartrique, ajouté au sel de nickel, n'a ici d'autre rôle que d'empêcher la précipitation de l'oxyde. On peut, du reste, constater des phénomènes analogues en traitant immédiatement par l'hydrogène sulfuré l'oxyde de nickel précipité par un excès de soude. Le sulfure de nickel produit se dissout encore en proportion notable dans le sulfure alcalin.

Il n'en est pas de même si l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution ammoniacale d'oxyde de nickel. Le sulfure métallique formé ne se dissout que si l'oxygène de l'air intervient en mettant du soufre en liberté. Si l'on évite le contact de l'air, le sulfure d'ammonium ou le sulfhydrate de sulfure ne dissolvent pas la moindre quantité de sulfure de nickel, et la liqueur filtrée est incolore. Le sulfure de nickel, au moment de sa formation, est donc soluble dans le sulfure de sodium, mais non dans le sulfure d'ammonium, de même que l'alumine précipitée se dissout dans les alcalis et est insoluble dans l'ammoniaque.

On voit qu'au moment de sa formation, le sulfure de nickel se comporte, vis-à-vis du sulfure de sodium, autrement que le sulfure précipité, et cette différence de propriétés peut être expliquée par une modification moléculaire qui se produirait d'une manière presque immédiate. Cependant, quelle que soit la rapidité avec laquelle le sulfure de nickel serait ainsi transformé, on peut encore manifester de la manière suivante cette transformation :

Si, dans deux volumes égaux d'une solution d'un sel de nickel, on verse le même excès de soude saturée par l'acide sulfhydrique, on obtient des résultats différents, suivant que cette addition est faite lentement, ou que l'on fait brusquement le mélange. Dans ce dernier cas, la liqueur filtrée est très colorée; dans le premier cas, le sulfure de nickel reste en grande partie sur le filtre, et le liquide

(1) Cette expérience doit être faite avec la soude plutôt qu'avec la potasse, qui précipiterait plus ou moins complètement l'oxyde de nickel, malgré la présence de l'acide tartrique.

est peu coloré, d'autant moins que le mélange a été fait plus lentement.

La vitesse avec laquelle se produit la transformation moléculaire du sulfure de nickel augmente avec la température ; elle peut devenir assez grande pour que la dissolution dans le sulfure alcalin soit incomplète.

Si l'on fait passer l'hydrogène sulfuré dans une dissolution d'un sel de nickel, additionnée d'acide tartrique et de soude, comme plus haut, en opérant non plus à la température ordinaire, mais à l'ébullition, la majeure partie du sulfure de nickel se précipite, et la liqueur est peu colorée. Cependant la dissolution que l'on obtient à froid jouit d'une grande stabilité, et l'on peut la chauffer indéfiniment sans déterminer la séparation du sulfure.

L'addition d'un léger excès d'acide détermine la précipitation complète du sulfure de nickel dissous dans le sulfure alcalin.

Sulfure de cobalt. — Le sulfure de cobalt précipité ne se dissout pas dans les sulfures et sulfhydrates de sulfure d'ammonium ou de sodium. Ce n'est que lorsque ces derniers contiennent en dissolution une grande quantité de soufre que l'on peut constater une légère coloration brune de la liqueur filtrée, qui contient alors des traces de cobalt.

Si l'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une dissolution d'un sel de cobalt additionnée d'acide tartrique et d'un excès de soude, le cobalt se précipite complètement à l'état de sulfure, et l'on constate que, si l'on fait passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, la liqueur séparée du précipité par filtration est complètement incolore, si l'on évite l'action de l'air, et ne renferme pas de cobalt. Si l'on n'a pas employé une quantité d'acide sulfhydrique suffisante pour saturer l'alcali, de petites quantités de cobalt peuvent être retrouvées dans la liqueur filtrée qui brunit, dans ce cas, au contact de l'air.

On peut conclure des résultats précédents, ou bien que le sulfure de cobalt, au moment même de sa mise en liberté, est incapable de se dissoudre dans le sulfure alcalin, ou bien qu'il se transforme en sa modification définitive avec une vitesse telle qu'il échappe à l'action de ce dernier. Cette dernière conclusion parait confirmée par ce fait, qu'à partir d'une dilution très considérable correspondant à 3 ou 4 centigrammes de cobalt pour 1 litre, on observe encore, si l'on n'a pas ajouté un trop grand excès de soude, les mêmes phénomènes qu'avec le nickel, le sulfure de cobalt se dissolvant encore complètement dans le sulfure alcalin, en formant un liquide coloré, stable même à l'ébullition.

N° 31. — Sur la séparation qualitative du nickel et du cobalt; par M. A. VILLIERS.

Les différences très nettes que l'on constate dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de nickel et sur les sels de cobalt peuvent être utilisées pour rechercher qualitativement les plus petites quantités de nickel, en présence d'un très grand excès de cobalt.

La liqueur pouvant contenir ces deux métaux est additionnée d'acide tartrique et d'un grand excès de soude (et non de potasse), l'addition de l'acide tartrique ayant pour but d'empêcher la précipitation des oxydes métalliques par l'alcali. Elle est ensuite soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus (cette dernière condition étant nécessaire pour obtenir une précipitation complète de cobalt) et filtrée immédiatement. En l'absence complète du nickel, la liqueur filtrée est tout à fait incolore. Ce n'est qu'au bout d'un temps assez considérable qu'elle jaunit sous l'action de l'air, par suite d'une mise en liberté du soufre. La présence du nickel est, au contraire, indiquée par la coloration de la liqueur, noire, si ce métal est en quantité notable; brune, si la proportion est faible; sensible encore, s'il n'y a que des traces de métal. On peut ainsi constater la présence du nickel dans un grand nombre de sels de cobalt du commerce, vendus comme purs. Si l'on ajoute quelques millièmes d'un sel de nickel à un sel de cobalt pur, la réaction donne des indications très nettes. Elle est donc d'une très grande sensibilité, tout en présentant l'avantage de pouvoir être faite en quelques minutes.

La séparation du sulfure de cobalt détermine un entraînement d'une fraction du nickel dans des proportions variant avec la dilution du liquide. Inversement, une certaine quantité de cobalt reste en dissolution dans un liquide contenant un grand excès de nickel. Aussi n'avons-nous pas pu, jusqu'ici, utiliser la réaction précédente pour la séparation quantitative des deux métaux; mais, au point de vue qualitatif, la coloration noire ou brune, après l'action de l'hydrogène sulfuré, permet de caractériser la présence de quantités notables ou de traces de nickel en présence du cobalt, d'une manière beaucoup plus rapide et plus sûre que toutes les méthodes qui ont été indiquées dans ce but.

On doit opérer en l'absence de sels ammoniacaux, que l'on élimine, s'il y a lieu, par une opération préalable et des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide et par l'ammo-

niaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque (avec suroxydation du fer).

Dans le cas général de la recherche des métaux, la liqueur filtrée séparée des précipités qui auront pu être produits par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque, sera précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, préparé aussi récemment que possible, en évitant l'addition d'un trop grand excès de réactif. Le précipité sera traité par l'acide chlorhydrique très dilué, à l'ébullition; le résidu noir pouvant contenir le mélange des sulfures de nickel et de cobalt, sera dissous dans un peu d'eau régale et la dissolution chlorhydrique ainsi obtenue sera soumise à l'essai précédent après évaporation de la plus grande partie de l'excès d'acide.

Une seule cause d'erreur peut se présenter. Si l'on se trouve en présence d'une quantité de cobalt extrêmement faible, la précipitation du sulfure de cobalt peut être empêchée par la dilution, ainsi que nous l'avons dit précédemment, et l'on obtiendra, dans ce cas, une liqueur plus ou moins colorée en brun clair, en l'absence du nickel. Mais il suffira d'ajouter un assez grand excès de soude pour obtenir une précipitation complète et une liqueur tout à fait incolore.

Ajoutons enfin que la recherche du nickel peut être faite encore plus rapidement, mais d'une manière moins sûre, en se fondant sur la solubilité du sulfure de nickel dans le sulfhydrate d'ammoniaque, lorsque ce dernier contient du soufre en dissolution. Il suffira, dans la liqueur additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, de verser un très grand excès de ce réactif. La présence du nickel sera caractérisée par la coloration brune de la liqueur filtrée. Mais, ainsi que nous l'avons dit plus haut, le sulfure de cobalt commence à se dissoudre lui-même dans ces conditions, si la quantité de soufre dissoute dans le sulhydrate d'ammoniaque devient très considérable. Il faut donc employer un réactif contenant du soufre, mais n'en renfermant pas une trop grande quantité, ce qui rend la réaction incertaine si l'on fait usage d'un réactif dont on ne connait ni l'origine, ni le degré d'altération produite par l'action de l'air.

N° 32. — Sur l'état protomorphique. — Sulfures de zinc et de manganèse; par M. A. VILLIERS.

Nous avons rappelé précédemment certaines réactions déjà connues des sulfures de nickel et de cobalt, et nous avons indiqué quelques propriétés nouvelles de ces corps qui nous semblent démontrer qu'au moment de leur formation ils doivent exister sous

un état différent de celui sous lequel nous les connaissons une fois formés et que nous proposons de désigner sous le nom d'*état protomorphique.*

Les réactions produites sous cet état par les sulfures de nickel et de cobalt, ne sont qu'un exemple des réactions dont on connaît déjà un certain nombre et qui peuvent être produites par les corps avant qu'ils n'aient acquis leurs propriétés définitives, après avoir éprouvé une ou plusieurs transformations correspondant très probablement à des condensations avec dégagement de chaleur, souvent manifestées par des phénomènes de cristallisation. Ces transformations sont immédiates et ne peuvent être constatées par les méthodes calorimétriques, mais seulement par les réactions chimiques effectuées au moment de leur formation. C'est le cas du sulfure de nickel. Ou bien, elles ne se produisent que lentement, soit en quelques minutes, et peuvent alors être mises en évidence par le dégagement de chaleur qui se poursuit après que les corps constituant le système primitif ont été mis en présence, soit pendant plusieurs jours, plusieurs années; quelquefois pendant un temps trop long pour qu'on puisse observer directement le dégagement de chaleur qui leur correspond. Dans ce dernier cas, qui est celui d'un grand nombre d'oxydes et de sels précipités, on pourra à chaque instant avoir une idée de l'état actuel des corps, soit par les quantités de chaleur qui se dégagent lorsqu'on les amène à un état final déterminé, soit par les différences que l'on observe dans les propriétés chimiques.

Le *protomorphisme* des sulfures métalliques précipités peut être manifesté par cette dernière méthode, pour un assez grand nombre de sulfures, autres que les sulfures de nickel et de cobalt, dont nous avons déjà parlé, et les sulfures précipités peuvent produire certaines réactions intéressantes à un double titre, car elles indiquent l'existence de composés nouveaux et sont quelquefois susceptibles d'application en chimie analytique.

Sulfure de zinc. — La transformation du sulfure de zinc précipité n'est pas immédiate, à froid, comme celle des sulfures de nickel et de cobalt. Elle est très rapide à chaud, mais elle se poursuit, pendant plusieurs heures au moins, à la température ordinaire. C'est ce que l'on peut encore manifester par l'action des sulfures alcalins.

M. Thomsen (*Deutsche chemische Gesellschaft*, 1878, t. **11**, p. 2044) a montré que le sulfure de sodium donne, avec une solution de sulfate de zinc, un précipité de sulfure de zinc; que, si l'on

remplace le sulfure alcalin par le sulfhydrate de sulfure, le sulfure de zinc se forme encore si l'on emploie ce dernier en quantité équivalente; mais que, si l'on verse le double de sulfhydrate de sulfure, on n'obtient pas de précipité, mais une liqueur limpide ou opalescente, qui fournit un précipité de sulfure de zinc ou de sulfhydrate lorsqu'on ajoute, soit de la soude, soit un acide.

La combinaison soluble du sulfure de zinc et du sulfhydrate de sulfure alcalin, comparable à celle de l'oxyde de zinc et de l'hydrate de potasse, peut être produite encore plus nettement de la manière suivante :

Si, dans la liqueur alcaline obtenue en versant une dissolution de sulfate de zinc dans de la soude, jusqu'à ce que l'oxyde de zinc cesse de se redissoudre, on fait passer de l'hydrogène sulfuré, on constate que les premières bulles de gaz déterminent la précipitation du zinc à l'état de sulfure. Si l'on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, ce précipité se redissout, et l'on obtient en quelques instants une liqueur complètement limpide, pourvu que la dilution soit assez grande, par exemple, avec une liqueur préparée avec des solutions de soude et de sulfate de zinc à 10 0/0 et diluée ensuite au dixième. Les acides faibles et les alcalis y précipitent encore du sulfure de zinc; la même précipitation se produit à l'ébullition. Il s'agit donc bien d'une combinaison de sulfure de zinc et de sulfhydrate de sulfure de sodium.

Il est facile de montrer, en ne modifiant que très légèrement les conditions de l'expérience précédente, que le sulfure de zinc récemment précipité subit une transformation.

Si, en effet, après avoir fait passer les premières portions d'hydrogène sulfuré, de manière à précipiter le sulfure de zinc, on ne prolonge pas l'action du courant gazeux et si l'on abandonne le mélange à la température ordinaire, vers 15 à 20°; après avoir soigneusement bouché le vase dans lequel on a effectué la précipitation de manière à éviter l'accès de l'air, on constate qu'au bout de quelques heures le sulfure de zinc n'est plus susceptible de se redissoudre par l'action d'une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré, quel que soit le temps pendant lequel on fait passer ce gaz dans la liqueur.

Cette transformation peut être immédiate ou lente, suivant des conditions que nous décrirons prochainement.

Le sulfure de zinc précipité sous sa modification soluble dans le sulfhydrate de sulfure de sodium est toujours amorphe. Sous sa modification insoluble, nous l'avons toujours trouvé cristallisé.

L'emploi du sulfhydrate de sulfure de sodium permet de séparer

le sulfure amorphe du sulfure cristallisé et de suivre ainsi la marche de la transformation, lorsqu'elle ne se fait que d'une manière progressive.

Nous ferons remarquer, au point de vue analytique, que les faits précédents montrent que dans la séparation des métaux on ne doit faire usage que des sulfures alcalins et non des sulfhydrates de sulfures, surtout si l'on fait la précipitation à froid, et que, de même, on ne peut substituer à l'emploi des sulfures alcalins celui de l'acide sulfhydrique, en faisant passer ce gaz dans la liqueur alcaline.

On voit aussi qu'il peut se présenter une cause d'erreur dans la recherche qualitative du zinc et que la précipitation du sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré dans un milieu alcalin peut passer inaperçue. Aussi convient-il d'effectuer cette précipitation dans le liquide sursaturé par l'acide acétique.

Sulfure de manganèse. — Le protomorphisme du sulfure de manganèse ne peut être manifesté par la réaction précédente, du moins dans les conditions où l'on peut manifester le protomorphisme du sulfure de zinc.

On peut même séparer le manganèse du zinc en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré, pendant plusieurs minutes, dans la liqueur additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, en évitant un excès de ces derniers. Si la dilution est assez grande, le sulfure de manganèse se précipite seul à froid, et le sulfure de zinc passe dans la liqueur filtrée d'où l'on peut le séparer par une addition d'acide acétique.

Nous rappellerons cependant que le sulfure de manganèse peut se présenter, au moins sous deux aspects fort différents, tantôt de couleur chair, tantôt vert. Les deux modifications correspondent à des états d'hydratation différents. La transformation de la première dans la seconde, découverte par Berzélius, a été étudiée par M. Muck (*Zeitschr. f. Chem.*, t. **5**, p. 580, et t. **6**, p. 6) et par MM. P. de Clermont et H. Guiot, *Bull. Soc. chim.*, t. **27**, p. 353, 1877). La première forme peut être comparée au sulfure de zinc amorphe, la seconde au sulfure de zinc cristallisé. La transformation du sulfure de manganèse paraît se produire dans des conditions analogues à celle du sulfure de zinc, mais plus difficilement; par exemple, à une température plus élevée ou dans des liqueurs plus concentrées.

Il faut remarquer, du reste, que l'indication négative constatée ici ne démontre nullement que le sulfure de manganèse ordinaire,

de couleur chair, ne provient pas lui-même d'une transformation d'un sulfure existant sous un état protomorphique encore moins avancé. Il est possible que ce dernier puisse être mis en évidence par des réactions différentes.

N° 33. — Recherches sur les nitrates basiques; par M. ATHANASESCO.

Dans un des derniers numéros du *Bulletin* (1), j'ai publié une note qui résume le commencement des recherches que j'ai entreprises depuis quelque temps sur les nitrates basiques ; mais avant d'aller plus loin, je tiens à déclarer que j'ai omis, à mon très grand regret, de citer dans cette note, les noms de quelques savants, qui se sont occupés aussi de cette question bien avant moi, quoique à un point de vue différent, comme on va le voir tout à l'heure.

Ainsi, d'abord MM. Wells et Penfield ont préparé artificiellement une variété dimorphe de la gerhardtite, — nitrate basique de cuivre, qu'on trouve dans la nature et qui répond à la formule $(AzO^3)^2Cu.3CuO.3H^2O$, formule que j'ai donnée aussi dans ma dernière note, — en chauffant en tubes scellés, vers 150°, une solution de nitrate neutre de cuivre avec du cuivre, M. Léopold Michel a obtenu des cristaux d'azurite avec des cristaux de gerhardtite, en laissant en contact, pendant plusieurs années, à la température ordinaire, et sous la pression atmosphérique, une dissolution de nitrate de cuivre, avec des morceaux de spath d'Islande.

M. Léon Bourgeois a obtenu aussi la gerhardtite en chauffant en tubes scellés, vers 130°, une solution de nitrate de cuivre avec de l'urée. Enfin, MM. Rousseau et Tite ont préparé quelques nitrates basiques cristallisés, en chauffant en tubes scellés, au-dessus de 300°, le nitrate neutre, *pris à l'état solide,* avec des morceaux de marbre.

De ce qui précède, il résulte que le procédé dont j'ai parlé dans ma première note, n'est pas un procédé nouveau, puisque d'autres savants, avant moi, ont employé, pour préparer des nitrates basiques, des procédés qui n'en diffèrent que très peu ; cependant, je ferai remarquer que, quelque petite que soit la différence entre le procédé que j'emploie de préférence (chauffage en tubes scellés de *la solution* du nitrate neutre), et les procédés dont il a été parlé plus haut, il ne me semble pas impossible que ce petit changement

(1) *Bull. Soc. chim.*, 5 décembre 1894, p. 1112.

dans les conditions de l'expérience, donne naissance, pour le même métal, à des composés différents; mais ceci, c'est une question qui ne présente pas une grande importance et qui sera, d'ailleurs, tranchée par l'expérience; mais, un autre point, et le plus important, sur lequel j'attire l'attention, c'est que le but que se sont proposé tous les chimistes, qui se sont occupés de cette question, diffère complètement du mien; ainsi, tandis qu'ils ont cherché, soit à reproduire artificiellement quelque composé existant dans la nature, soit à démontrer que les nitrates neutres, aussi bien que d'autres sels peuvent donner des sels basiques lorsqu'ils sont soumis à l'action de la chaleur, le but que je me suis proposé, surtout dans ce travail, c'est d'*établir les formules rationnelles* des composés basiques qui prennent naissance dans ces circonstances nombreuses et variées, en me fondant voici sur quelles idées :

1° Les composés basiques renferment des oxhydriles rattachés aux métaux qu'ils saturent partiellement;

2° Très souvent, comme je l'ai fait remarquer aussi, dans mon étude sur les sulfates basiques, dans les conditions de la formation des sels basiques, la plurivalence des atomes prend toujours un rôle prépondérant, dans ce sens que, au lieu d'obtenir des composés dérivés d'anhydrides de premier, deuxième et troisième degré, on en obtient, correspondant au degré d'hydratation le plus élevé du métalloïde. C'est ainsi que, dans mon étude sur les sulfates basiques, j'ai montré que plusieurs de ces composés peuvent être considérés comme dérivant de l'hydrate dans lequel le soufre a une valence maxima, c'est-à-dire de l'hydrate normal $S^{VI}(OH)^6$; or, il doit en être de même pour les nitrates basiques. Ainsi, dans ma première note, en donnant la formule de constitution du nitrate basique de cuivre, j'ai montré que ce corps dérive de l'hydrate AzO^4H^3, et j'espère trouver encore d'autres nitrates basiques ayant des formules telles qu'ils puissent être considérés comme dérivant, soit de ce même hydrate AzO^4H^3 qui est le premier anhydride de l'hydrate normal $Az(OH)^5$, soit de l'hydrate normal lui-même. Enfin, un autre but que je me suis proposé dans ce travail, c'est de *vérifier les formules de quelques-uns des nitrates basiques déjà décrits*, et surtout de ceux qui ont été préparés par des procédés pouvant laisser subsister quelque incertitude sur la pureté et l'homogénéité du composé obtenu.

Après avoir ainsi exposé les idées qui vont me diriger dans ce travail, je vais aborder dans cette note, l'étude des nitrates basiques de plomb.

On a décrit un assez grand nombre de ces composés; mais,

comme parmi eux il n'y en avait aucun qui fût obtenu par chauffage en tubes scellés, je me suis proposé, tout d'abord, de voir si l'on ne pourrait en obtenir aussi de cette manière. Pour cela, j'ai chauffé, en tubes scellés, à la température de 310-320°, pendant quatre à cinq heures, une solution concentrée de nitrate neutre de plomb (la solution doit renfermer environ 1 partie de sel pour 1 partie d'eau); il se forme alors, au bout de ce temps, de très jolis cristaux transparents, qui ont la forme d'aiguilles prismatiques assez petites, les plus grosses n'ayant même pas 1 millimètre de longueur; ces cristaux sont insolubles dans l'eau, mais décomposables à la longue par ce liquide, qui finit par laisser un résidu d'hydrate de plomb; ils sont facilement solubles dans les acides étendus; soumis à l'action de la chaleur, ils perdent toute l'eau vers 250°, et ne se décomposent qu'au-dessus de 300°.

La méthode, qui a été employée pour le dosage de l'azote et de l'oxyde, est la même que celle dont il a été parlé à propos du composé cuivrique ; quant à l'eau, elle a été dosée directement, par perte de poids, ce composé n'étant pas aussi facilement décomposable par la chaleur que le composé cuivrique. D'après les résultats obtenus, ce composé doit avoir pour formule :

$$(AzO^3)^2Pb, PbO, H^2O.$$

Voici, en effet, ces résultats :

Résultats trouvés.			*Calculé pour la formule précédente.*		
Az^2O^5.	PbO.	H^2O.	Az^2O^5.	PbO.	H^2O.
19.12	78.00	3.10	18.84	77.83	3.33
19.10	78.05	3.18	»	»	»

Je propose, pour ce composé, comme je l'ai fait pour le nitrate basique de cuivre, de dédoubler sa formule ; cette formule pourrait alors être développée de deux manières différentes, savoir :

I $\quad O{=}Az\begin{cases} O.PbOH \\ O \end{cases}$ ou $AzO^3.PbOH$;

ou bien

II $\quad O{=}Az\begin{cases} O \\ O \end{cases}{>}Pb \; - \; OH$ ou $AzO^4.PbH$.

Ces deux formules présentent entre elles une différence essentielle, car, d'après la première, ce composé serait dérivé de l'acide azotique ordinaire, tandis que, d'après la seconde, on aurait affaire à un dérivé de l'acide orthoazotique AzO^4H^3 ; laquelle de ces deux formules choisir ?

Pour résoudre cette question, il faut remarquer que, si l'on admettait la première formule, ce corps serait un *véritable composé basique*, et sans parler de la possibilité qu'il y aurait de remplacer son oxhydrile par un radical quelconque, par exemple par le radical d'un autre acide, il serait doué d'une légère réaction alcaline vis-à-vis des papiers réactifs ; or, c'est précisément ce qui arrive ; humecté d'un peu d'eau, il manifeste vis-à-vis du papier rouge de tournesol une réaction alcaline très prononcée ; donc cette réaction me semble suffisante pour qu'on puisse adopter plutôt la première formule ; d'ailleurs, je fais en ce moment quelques expériences qui ont justement pour but d'obtenir des sels mixtes, dérivant du composé dont je viens de parler, par remplacement de son oxhydrile par des radicaux acides ; si j'obtiens quelques résultats, j'aurai l'honneur de les communiquer à la Société dans une note ultérieure.

Il me reste à exposer dans cette note quelques résultats auxquels je suis arrivé en préparant de nouveau quelques-uns des nitrates basiques de plomb antérieurement décrits et en les soumettant à une étude soignée.

Ainsi j'ai étudié tout d'abord le nitrate diplombique

$$(AzO^3)^2Pb, PbO, H^2O,$$

qui a été obtenu d'abord par Chevreul, qui le considère comme anhydre, ensuite par Pelouze et Berzélius, par M. Ditte et encore par d'autres auteurs, qui l'ont obtenu de différentes manières ; je me suis assuré que la manière la plus simple pour le préparer rapidement et l'avoir très pur et très bien cristallisé, c'est de faire bouillir le nitrate neutre avec de la litharge ; après une demi-heure d'ébullition, on filtre la liqueur bouillante ; par refroidissement, elle abandonne le sel basique en écailles brillantes. Par quelques analyses, je me suis assuré ensuite que ce corps possède bien la composition indiquée plus haut ; je n'ai trouvé qu'une erreur dans les ouvrages, se rapportant à la solubilité de ce corps, qui est décrit comme étant soluble dans l'eau, en proportion de 5,17 0/0 ; or, j'ai trouvé qu'il ne se dissout pas même dans 500 parties d'eau ; si on le maintient longtemps en contact avec ce liquide, il se décompose en mettant en liberté de l'hydrate de plomb. On voit donc que ce composé n'est autre que celui que j'ai obtenu en chauffant en tubes scellés la solution concentrée de nitrate neutre de plomb ; je propose donc pour lui aussi la formule moitié moindre :

$$AzO^3.PbOH.$$

Mais si, pour ce composé, sauf la question de solubilité, je n'ai rien trouvé qui fût en désaccord avec ce que l'on a écrit sur lui, il n'en est plus de même en ce qui concerne quelques autres nitrates basiques de plomb, et en particulier ceux que l'on obtient par précipitation de la solution du nitrate neutre, à l'aide de l'ammoniaque.

En effet, l'on a décrit comme devant s'obtenir par cette réaction les composés suivants :

1° *Nitrate triplombique* $(AzO^3)^2Pb.2PbO, 15H^2O$, qui s'obtient par l'action *d'un faible excès d'ammoniaque* sur la solution du nitrate neutre (Berzélius, Löwe) ;

2° *Nitrate tétraplombique* $(AzO^3)^2Pb.3PbO.H^2O$; serait anhydre d'après Calvert ; s'obtient par l'action *d'un excès d'ammoniaque* sur la solution du nitrate neutre (Gerhardt, Calvert) ;

3° *Nitrate quintiplombique* $(AzO^3)^2Pb.4PbO$, obtenu par l'action de l'ammoniaque — la quantité de ce réactif qu'il faut employer n'est pas indiquée — sur la solution de ce sel neutre (Calvert) ;

Et enfin 4° *nitrate hexaplombique* $(AzO^3)^2Pb.5PbO.H^2O$, obtenu par digestion prolongée du nitrate neutre avec ammoniaque en excès (Berzélius, Calvert).

Pour vérifier si, dans les conditions indiquées, on obtient réellement tous ces composés, j'ai cherché à m'y placer autant que possible, et j'ai préparé d'abord trois corps par l'action de l'ammoniaque, prise en quantités successivement croissantes, sur la solution du nitrate neutre, ainsi :

Le premier corps a été préparé en faisant bouillir pendant une demi-heure une solution faite avec 50 grammes de nitrate neutre de plomb et 200 centimètres cubes d'eau, et dans cette solution l'on a ajouté seulement quelques gouttes, moins de 1 centimètre cube d'ammoniaque concentrée ; après une demi-heure d'ébullition, on a filtré, lavé sur le filtre le précipité avec le moins d'eau possible, et on l'a séché.

Le deuxième et le troisième corps ont été préparés absolument de la même manière, mais en ajoutant dans la seconde solution 5 centimètres cubes d'ammoniaque, et dans la troisième 12 centimètres cubes ; je pense donc avoir réalisé ainsi les conditions indiquées plus haut, c'est-à-dire effectué la précipitation *par l'ammoniaque prise en excès plus ou moins grand.*

Ces trois corps, étant séchés à l'air, se présentent sous la forme d'une poudre blanche, formée de cristaux microscopiques, insoluble dans l'eau et altérable par ce liquide au bout de quelque temps.

On en a fait l'analyse, et voici les résultats trouvés :

1° *Corps obtenus avec 1 centimètre cube d'ammoniaque.*

Az^2O^5.	PbO.	H^2O.	
18.74	77.45	»	(dosée par diff.)
19.09	77.48	»	

2° *Corps obtenus avec 5 centimètres cubes d'ammoniaque.*

Az^2O^5.	PbO.	H^2O.	
17.82	77.93	»	(dosée par diff.)
»	78.05	»	

3° *Corps obtenus avec 12 centimètres cubes d'ammoniaque.*

Az^2O^5.	PbO.	H^2O.	
19.17	78.21	3.22	(dosage direct)
»	78.01	3.29	

On a préparé encore un corps, toujours avec 12 centimètres cubes d'ammoniaque, mais en faisant la précipitation à froid ; les résultats trouvés à l'analyse étant tout à fait discordants, cela nous montre que l'on doit avoir affaire dans ce cas à un mélange, probablement d'hydrate de plomb, avec un sel basique quelconque.

Si l'on jette un coup d'œil sur ces résultats et si on les compare à ceux trouvés pour le nitrate basique préparé en tubes scellés ou à ceux que j'ai trouvés pour le nitrate préparé par ébullition avec de la litharge et qui sont :

	Az^2O^5.	PbO.	H^2O.
En tubes scellés..............	19.12	78.00	3.10
	19.40	78.05	3.18
Par ébullition avec litharge.....	18.82	77.82	3.15
	»	77.85	3.23

on voit que le doute n'est plus possible ; tous ces chiffres correspondent bien au même corps, c'est-à-dire au nitrate

$$AzO^3.PbOH.$$

Ces faits m'obligent donc à contester l'existence de ces divers nitrates basiques de plomb, que l'on a décrits comme pouvant s'obtenir par précipitation incomplète de la solution du nitrate neutre par l'ammoniaque, et à tirer la conclusion que, *quelle que soit la quantité d'ammoniaque employée, il se forme toujours, par ce procédé, le même composé que celui qui se forme quand on fait bouillir la solution du nitrate neutre avec de la litharge, ou quand on chauffe cette solution concentrée en tubes scellés au-dessus*

de 300° ; ce composé, c'est le nitrate diplombique pour lequel j'ai proposé la formule déjà donnée plus haut :

$$AzO^3.PbOH.$$

Enfin j'arrive au nitrate hexaplombique

$$(AzO^3)^2Pb,5PbO,H^2O;$$

J'ai fait pour ce composé ce que j'ai fait pour les autres, c'est-à-dire je l'ai préparé en suivant les indications trouvées dans les livres, et voici comment j'ai opéré : dans un flacon bouché à l'émeri, j'ai introduit 50 grammes de nitrate neutre de plomb, qui avait été bien pulvérisé ; j'y ai ajouté 200 centimètres cubes d'ammoniaque caustique, et j'ai laissé le tout en contact, pendant trois semaines environ, en agitant le flacon plusieurs fois par jour ; je pense que la quantité d'ammoniaque employée a été suffisante pour qu'on puisse dire *qu'il y avait excès d'ammoniaque*, et en même temps les trois semaines pendant lesquelles le sel neutre est resté en digestion me semblent un temps assez prolongé ; après ces trois semaines, on a séparé le corps qui se trouvait au fond du flacon, on l'a lavé avec de l'eau froide et on l'a séché ; ce corps présente à peu près les mêmes caractères physiques que ceux dont il a été parlé plus haut ; c'est une poudre nettement cristallisée, insoluble dans l'eau, presque inaltérable, même par un contact assez prolongé avec ce liquide ; étant chauffée, elle commence à perdre son eau, vers 200°, et ne se décompose qu'au-dessus de 300°.

D'après les résultats de l'analyse, ce composé n'est point un nitrate hexaplombique, mais un nitrate tétraplombique de la formule

$$Az^2O^5,4PbO,2H^2O.$$

Résultats trouvés.			*Calculé pour cette formule.*		
Az^2O^5.	PbO.	H^2O.	Az^2O^5.	PbO.	H^2O.
11.82	85.76	3.49	10.42	85.93	3.49
11.95	85.83	4.01	»	»	»
»	86.18	4.12	»	»	»

Je propose pour ce composé la formule de constitution suivante, d'après laquelle il serait dérivé de 2 molécules d'hydrate orthoazotique soudées entre elles par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène :

$$\begin{array}{l} O{=}Az\begin{cases} O.PbOH \\ OH \\ O.Pb \end{cases} \\ O{=}Az\begin{cases} O.Pb \\ OH \\ O.PbOH \end{cases} \end{array} \text{(les deux Pb liés par } {>}O.)$$

En ce qui concerne le nitrate hexaplombique, comme les conditions dans lesquelles il prend naissance ne sont pas indiquées d'une manière claire dans les livres, il est possible qu'il existe et qu'il se forme par une digestion encore plus prolongée ; je fais digérer en ce moment une nouvelle quantité de nitrate neutre avec de l'ammoniaque en excès, et j'ai l'intention de laisser digérer ces deux substances non plus pendant quelques semaines, mais pendant quelques mois ; les résultats que cette expérience donnera seront communiqués dans une note ultérieure.

(Laboratoire de chimie de la Faculté de médecine de Bucharest.)

N° 34. — Sur l'acide octylique 2-éthyl-4-méthylpentanoïque; par MM. Ph.-A. GUYE et J. JEANPRÊTRE.

Nous avons été amenés à préparer l'acide saturé, non encore décrit, répondant à la formule.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH.$$

Cet acide, qui appartient au groupe des acides octyliques, doit être pour nous le point de départ de recherches stéréochimiques ; comme celles-ci doivent durer un certain temps, nous croyons bien faire de publier les résultats concernant la préparation des corps racémiques.

Le procédé suivi est celui qui a déjà été employé par divers auteurs, notamment par MM. Wislicenus et Conrad, pour l'obtention d'acides de la série grasse dérivés de l'acide acétique, à partir de l'éther acétacétique.

Dans le cas particulier, il consiste à faire réagir successivement sur ce dernier corps l'éthylate de sodium et l'iodure d'isobutyle, puis l'éthylate de sodium et l'iodure d'éthyle et à saponifier l'éther obtenu, par la potasse en solution concentrée. On passe ainsi par les dérivés suivants :

$$CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5, \rightarrow CH^3.CO.CHNa.CO^2C^2H^5, \rightarrow$$

$$\rightarrow CH^3.CO.\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO^2C^2H^5, \rightarrow CH^3.CO.\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{C}}Na.CO^2C^2H^5, \rightarrow$$

$$\rightarrow CH^3.CO.\overset{\displaystyle C^2H^5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C^4H^9}{\underset{|}{C}}}}\text{-}CO^2CH^2, \rightarrow \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^4H^9 \end{matrix}\!\!>CH.COOH.$$

Voici les résultats d'une préparation :

1° *Ether* $CH^3.CO.\underset{}{C}H(C^4H^9).CO^2.C^2H^5$. — 180 grammes d'éther acétacétique sont additionnés d'une solution de 32 grammes de sodium dans 355 grammes d'alcool absolu ; puis, on ajoute 254 grammes d'iodure d'isobutyle. On fait bouillir au bain d'huile maintenu à 115-125° ; après douze heures de chauffe, une partie de l'alcool a été distillée, ce qui a provoqué un abondant dépôt d'iodure de sodium. En chauffant encore pendant quelques heures, le mélange perd sa réaction alcaline ; la transformation est terminée. On verse dans l'eau et on sèche l'éther sur du sulfate de soude anhydre. Deux distillations suffisent pour recueillir 116 grammes d'éther passant de 215 à 222°.

2° *Éther* $CH^3.CO.C(C^4H^9)(C^2H^5)-CO^2C^2H^5$. — Les 116 grammes d'éther ci-dessus sont traités de la même manière par 14gr,5 de sodium dissous dans dix à douze fois son poids d'alcool absolu, puis par 105 grammes d'iodure d'éthyle. La réaction est terminée après dix heures d'ébullition. L'éther, desséché sur du carbonate de potassium sec, donne, après deux distillations, 82 grammes d'éther, passant entre 230-233°, d'une densité de 0,954 à 15°. Sauf erreur, ce corps n'a pas encore été préparé ; il en est de même des suivants.

Analyse.

	Trouvé.	Théorie pour $C^{12}H^{22}O^3$.
C	67.6	67.3
H	10.5	10.3

3° *Acide-2-éthyl-4-méthylpentanoïque.* — On délaye 160 grammes de potasse pulvérisée dans un mélange de 24 grammes d'eau et de 24 grammes d'alcool. Cette pâte est introduite dans un ballon dans lequel on verse encore 80 grammes d'éther (distillant à 230-233°). Ce dernier se colore immédiatement en jaune ; puis, par agitation, en brun rouge ; en même temps les produits s'échauffent et se mélangent. On chauffe au réfrigérant ascendant, d'abord au bain-marie, puis cinq heures à feu nu (ébullition tranquille).

On verse dans un excès d'eau, on reprend par l'éther qui dissout une petite quantité de cétone (2 gr. environ) formée comme produit secondaire de la saponification.

La partie aqueuse est neutralisée par 280 grammes d'acide sul-

furique concentré, préalablement étendu de son volume d'eau; la plus grande partie de l'acide se sépare; le reste est extrait par l'éther et ce dernier est ensuite séché sur du sulfate de soude anhydre.

Deux ou trois distillations suffisent pour obtenir l'acide à peu près pur, passant à 219-220° (H = 729), température déterminée par comparaison avec le point d'ébullition de la naphtaline. Cet acide, liquide à la température ordinaire, a une densité de $d = 0,906$ à 15°.

Analyse.

	Trouvé.	Théorie pour $C^8H^{16}O^2$.
C	66.1	66.7
H	11.2	11.1

Quelques-uns de ses dérivés ont été préparés :

Chlorure. — 42 grammes d'acide et 20 grammes de trichlorure de phosphore sont chauffés pendant quelques heures au bain-marie au réfrigérant ascendant. On laisse refroidir; après douze heures, on sépare le chlorure de la couche visqueuse formée par les acides du phosphore; on purifie le chlorure par distillation. On recueille ainsi 40gr,5 de chlorure passant entre 165-172°. Ce produit brut est presque pur; il contient, en effet 23,6 0/0 de chlore au lieu de 21,9 demandé par la théorie.

Anilide. — L'aniline (2 mol.) et le chlorure acide ci-dessus (1 mol.) réagissent très énergiquement entre eux; il suffit de chauffer encore un peu à 150° pour achever la réaction. Le produit brut traité par l'eau, puis extrait à l'éther, fond à 75°. Cristallisé dans l'alcool à 75 0/0 d'eau, il fond à 77-78° et se présente en aiguilles lamellaires très ténues. Cet anilide, à point de fusion net, peut servir à caractériser l'acide. C'est un corps très soluble dans tous les dissolvants organiques.

Dérivé bromé $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>CH.CH^2\text{-}\overset{\displaystyle C^2H^5}{\overset{|}{C}}Br.COCl$. — Lorsqu'on traite le chlorure ci-dessus (point d'ébullition 165-172°), par le brome (39 gr. de chlorure et 42 gr. de brome) et que l'on chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, la coloration du brome disparaît au bout de deux ou trois heures, sans qu'il se dégage de l'acide bromhydrique en quantité bien appréciable. Ce chlorure semble donc former un produit d'addition avec 1 molécule de brome (1).

(1) L'hypothèse d'une dissolution de l'acide bromhydrique dans le produit formé est peu vraisemblable; on s'expliquerait en effet difficilement que 58 gr. 'e substance puissent dissoudre à 100° plus de 20 gr. d'acide bromhydrique.

Mais si on distille ensuite à feu nu, il se dégage des torrents d'acide bromhydrique provenant sans doute de la décomposition de ce produit d'addition. En même temps, le thermomètre monte et la plus grande partie du liquide passe entre 220 et 240°; on recueille ainsi 55 grammes de produit de premier jet; si la transformation en chlorure bromé était théorique, on devrait obtenir 58 grammes.

Ce chlorure d'acide bromé a une odeur piquante et fort désagréable; il subit un commencement de décomposition lorsqu'on le distille à la pression ordinaire, ainsi que le prouvent les dosages suivants :

100 parties de chlorure bromé devraient donner théoriquement 47,8 parties d'un mélange de chlorure et de bromure d'argent. On a trouvé :

Pour le produit distillé deux fois..............	44.1
Pour le produit distillé trois fois..............	43.7

Il noircit assez rapidement s'il reste exposé à la lumière.

La formation de ce produit d'addition a quelque intérêt au point de vue de la théorie des réactions dans lesquelles les acides α-bromés sont préparés à partir des chlorures correspondants. On sait que cette réaction est extrêmement nette; elle est même quantitative avec certains chlorures des acides de la série grasse; nous l'avons surtout vérifié pour les chlorures des acides butyrique et valérique; le plus souvent, une heure de chauffe suffit pour faire disparaître la coloration du brome. Il est donc probable que la netteté de cette transformation est liée à la formation de ce produit d'addition qui se décompose ensuite par la chaleur, de telle sorte que la transformation en chlorure bromé s'effectuerait de fait en deux phases :

1° $R.CH^2.COCl + Br^2 = R.CH^2.COCl.Br^2,$

2° $RCH^2.COClBr^2 = R.CHBr.COCl + HBr.$

Ces deux phases ne seraient distinctes que chez des chlorures à point d'ébullition élevé, comme le chlorure d'octyle étudié dans cette note.

Éther $\frac{CH^3}{CH^3}>CH\text{-}CH^2\text{-}\overset{C^2H^5}{\overset{|}{C}}Br\text{-}CO^2C^2H^5$. — Le chlorure ci-dessus réagit avec l'alcool absolu pour donner l'éther éthylique correspondant. Celui-ci n'est pas distillable sans décomposition sous la pression ordinaire. Sous une pression de 80 à 100 millimètres, il passe sans altération à une température de 160-165°.

(Genève, Laboratoire de chimie de l'Université.)

N° 35. — Sur l'acide amylacétique actif et quelques-uns de ses dérivés ; par Mlle J. WELT.

Comme suite à un précédent travail (1), j'ai entrepris l'étude d'un certain nombre de dérivés amyliques actifs obtenus à partir de l'éther éthylique de l'acide amylacétique.

Ce dernier a été déjà préparé par MM. Paal et Hoffmann (2), qui l'ont obtenu au moyen du malonate d'éthyle et l'ont décrit comme un corps inactif. J'ai préparé cet acide par la méthode de MM. Frankland et Duppa (3), en faisant d'abord réagir l'iodure d'amyle sur le composé sodique de l'éther acétylacétique et en saponifiant ensuite cet éther.

I. — *Éther éthylique de l'acide amylacétylacétique* $CH^3.CO.CH(C^5H^{11}).COOC^2H^5$.

La préparation a été effectuée en faisant réagir à chaud, sur 150 grammes d'éther acétylacétique, 80 grammes d'éthylate de sodium et 235 grammes d'iodure d'amyle (soit 1 molécule-gramme). On a chauffé ensuite au bain-marie pour enlever l'alcool en excès, puis au bain d'huile jusqu'à réaction neutre. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. L'éther formé se sépare et, après avoir été séché sur du sulfate de soude anhydre, il a été fractionné. Rendement : 53 grammes passant à 223-233°. On sait que ces éthers subissent toujours une certaine décomposition lorsqu'on les distille, mais celle-ci paraît sans grande influence sur le pouvoir rotatoire de l'acide amylacétique obtenu par saponification.

Mesures du pouvoir rotatoire de l'éther éthylique.

		L = 2.	
	1re fraction.		
P. E. = 190-223°	$d_{22} = 0,9466$	$\alpha_D = 14,01$	$[\alpha]_D = +7,41$
	2e fraction.		
223-233°	$d_{21} = 0,9324$	16,65	+8,93
	3e fraction.		
233-250°	$d_{21} = 0,9371$	12,73	+6,79

Valeur moyenne $[\alpha]_D = +7,71$.

(1) *Bull.*, t. **11**, p. 1178.
(2) *Chem. Ber.*, t. **23**, p. 1499.
(3) *Ann. Chem. Pharm.*, t. **138**, p. 388.

L'iodure d'amyle employé avait un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = +3,69 \text{ à } 20°; \qquad d_{20} = 1,47.$$

II. — *Acide amylacétique.*

On a saponifié chacune des trois fractions ci-dessus en opérant de la façon suivante : pour 40 grammes d'éther, on prépare une pâte obtenue en délayant 80 grammes de potasse à l'alcool avec 12 grammes d'eau et 12 grammes d'alcool. On verse l'éther sur cette pâte. Ensuite on chauffe plusieurs heures avec précaution, et, après refroidissement, on verse le tout dans un grand excès d'eau. On ajoute ensuite de l'éther ordinaire ; la couche éthérée contient une cétone ainsi qu'un produit qui sera mentionné plus loin ; la couche alcaline contient l'acide. On concentre cette dernière au volume de 100-200 centimètres cubes, et on ajoute lentement 140 grammes d'acide sulfurique dilué dans son volume d'eau. L'acide surnage. On le sépare et on le distille.

Les trois fractions ci-dessus ont donné ensemble 59 grammes de cétone brute et 15 grammes d'un échantillon moyen d'acide distillant environ 3 degrés plus haut que la naphtaline (1) ; son point d'ébullition est donc de 221° sous la pression H=760.

Mesures du pouvoir rotatoire.

$$d_{20} = 0,9149 \text{ (2)}; \qquad \alpha_D = +3,86 \text{ pour } L = 0,5 \text{ à } 20°,$$
$$d_{54} = 0,8902; \qquad \alpha_D = +3,40 \text{ pour } L = 0,5 \text{ à } 54°,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +8,44 \text{ à } 20° \quad \text{et} \quad [\alpha]_D = +7,64 \text{ à } 54°.$$

M. Goudet a bien voulu répéter aussi pour moi la préparation de l'acide amylacétique au moyen du malonate d'éthyle, et il a trouvé :

$$d = 0,888; \qquad \alpha_D = +0,79 \text{ pour } L = 0,1,$$

d'où

$$[\alpha]_D = +8,9.$$

L'acide amylacétique est trop peu soluble dans l'eau pour que son pouvoir rotatoire soit mesurable avec une dissolution aqueuse.

(1) MM. Paal et Hoffmann indiquent 208-210°. C'est à peu près ce que j'ai observé (212-214°), lorsqu'on néglige la correction pour la partie du thermomètre non plongée dans la vapeur.

(2) D'après MM. Paal et Hoffmann, $d_{19} = 0,9122$.

III. — *Éthers méthylique et éthylique de l'acide amylacétique.*

Ces éthers ont été préparés en chauffant directement 1 molécule gramme d'acide, 3 molécules grammes d'alcool et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. On reprend le produit par une solution de carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline persistante ; on sépare, lave avec de l'eau, dessèche sur du carbonate de potasse sec, et on fractionne. Dans les deux cas, on a opéré avec l'alcool absolu.

Éther méthylique. — 8 grammes d'acide amylacétique ont donné un rendement de 5 grammes d'éther passant à 158-164° (1).

Mesures du pouvoir rotatoire.

$d_{25} = 0,8764$; $\alpha_D = +2,94$ pour $L = 0,5$ à 25°,

$d_{61} = 0,8449$; $\alpha_D = +2,47$ pour $L = 0,5$ à 75°.

On calcule $d_{75} = 0,8327$, d'où :

$[\alpha]_D = +6,71$ à 25° et $[\alpha]_D = +5,92$ à 75°.

Éther éthylique. — 15 grammes d'acide amylacétique ont donné 8 grammes d'éther passant à 173-179° (2).

Mesures du pouvoir rotatoire.

$d_{21} = 0,8644$; $\alpha_D = +2,88$ pour $L = 0,5$ à 21°,

$d_{72} = 0,8250$; $\alpha_D = +2,42$ pour $L = 0,5$ à 72°,

d'où

$[\alpha]_D = +6,66$ à 21° et $[\alpha]_D = +5,87$ à 72°.

IV. — *Méthylhexylcétone* $CH^3.CO.CH^2.C^5H^{11}$.

Lorsqu'on saponifie l'éther amylacétylacétique, on obtient 59 grammes d'un produit insoluble dans la potasse et que l'on a pu facilement isoler par extraction à l'éther. Ce dernier, soumis au fractionnement, donne :

1° De la méthylhexylcétone (27 gr.), passant à 163-174° (la plus grande partie à 167-168°) ;

2° Un liquide très sirupeux passant au-dessus de 300°.

Cette dernière portion a été encore fractionnée, et l'on a recueilli deux parties, l'une distillant à 310-330°, l'autre 330-370°. Ces corps n'ont pas été étudiés d'une façon complète. Ils sont tous deux

(1) Pression moyenne à Genève, $H = 727$.

(2) *Ibid.*

actifs. Les pouvoirs rotatoires, mesurés sur des solutions benzéniques, sont : $[\alpha]_D = +8,29$ pour le premier, et $[\alpha]_D = +9,03$ pour le deuxième.

La fraction 330-370°, analysée, a à peu près la composition d'un corps répondant à la formule $\frac{CH^3}{C^5H^{11}}>C=CH-CO-C^5H^{11}$, homologue de l'oxyde de mésityle.

	Trouvé.	Théorie pour $C^{14}H^{26}O$.
C	79.46	80.00
H	12.02	12.38

Cette interprétation paraît justifiée par le fait que l'ébullition prolongée avec l'acide sulfurique très étendu décompose partiellement ce produit en régénérant une petite quantité de méthylhexylcétone ; on sait que l'oxyde de mésityle donne, dans les mêmes conditions, de l'acétone. Cependant cette manière de voir demande une confirmation.

Pouvoir rotatoire de la méthylhexylcétone.

$d_{19} = 0,8174$; $\alpha_D = +2,07$ pour $L = 0,5$ à 20°,

$d_{57} = 0,7893$; $\alpha_D = +1,74$ pour $L = 0,5$ à 57°,

d'où

$[\alpha]_D = +5,06$ à 20° et $[\alpha]_D = +4,41$ à 57°.

V. — *Alcool secondaire : méthylhexylcarbinol* $CH^3.CHOH.CH^2.C^5H^{11}$.

On dissout 27 grammes de cétone dans 230 grammes d'alcool, et on ajoute peu à peu 29 grammes de sodium, en élevant un peu la température à la fin de la réaction et en ayant soin d'agiter constamment tant que dure la réduction. Lorsque le sodium est complètement dissous, on entraîne l'alcool par un courant de vapeurs d'eau ; le liquide distillé est additionné de sel marin pour faciliter la séparation de l'alcool qui surnage. Celui-ci est ensuite fractionné et l'on obtient de premier jet un alcool (13 gr.) passant à 167-174°, la plus grande partie ayant été recueillie entre 167 et 169°.

Mesures du pouvoir rotatoire.

$d_{21} = 0,8174$; $\alpha_D = +3,84$ pour $L = 1$ à 24°,

d'où

$[\alpha]_D = +4,69$ à 24°.

Bien que le point d'ébullition et la densité de cet alcool diffèrent

très peu des valeurs trouvées pour la cétone, les pouvoirs rotatoires permettent cependant de distinguer nettement les deux corps.

La presque identité des points d'ébullition et des densités n'est, du reste, pas un fait nouveau. Ainsi, on trouve pour le méthylisoamylcarbinol (1) et la cétone qui en dérive :

	Méthylisoamyl-carbinol.	Méthylisoamyl-cétone.
Densités................	0,8185	0,8175
Points d'ébullition.......	148-150°	142-144°

Conclusions. — Le principal résultat de ces expériences est relatif aux éthers de l'acide amylacétique. Si on calcule les valeurs du produit d'asymétrie des éthers méthylique et éthylique, on trouve des nombres décroissants; il en est de même des pouvoirs rotatoires :

	$[\alpha]_D$.	$P \times 10^6$.
Amylacétate de méthyle.........	+6,71	375
Amylacétate d'éthyle............	+6,66	343

On ne peut donc rencontrer dans cette série un éther à pouvoir rotatoire maximum ; le premier terme est déjà sur la branche descendante de la courbe.

(Travail fait au laboratoire de chimie de l'Université de Genève).

N° 36. — Contribution à l'étude des éthers tartriques; par MM. Ph.-A. GUYE et J. FAYOLLAT.

Les éthers de l'acide tartrique et des acides tartriques substitués ont été déjà l'objet de nombreux travaux parmi lesquels nous devons mentionner en premier lieu ceux de Guérin (2), Dumas et Piria (3), Dumas et Péligot (4), puis les recherches plus récentes de MM. Wislicenus (5), Perkin (6) et Osipow (7).

(1) Beilstein, *Handbuch*, 2e édit., t. 1, p. 249 et 814.
(2) Guérin, *Ann. Chim. Phys.* (2), t. 62, p. 57.
(3) Dumas et Piria, *Ann. Chim. Phys.* (3), t. 5, p. 373.
(4) Dumas et Péligot, *Ann. Chim. Phys.* (2), t. 61, p. 200.
(5) Wislicenus, *Liebig's Annalen*, t. 129, p. 187.
(6) Perkin, *Journ. of chem. Soc.*, 1867, t. 20, p. 138; *Liebig's Annalen*, t. 5, p. 283.
(7) Ossipow, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, t. 4, p. 584.

L'étude des propriétés optiques de ces éthers a été abordée successivement par MM. Landolt (1), Anschütz et Pictet (2), Pictet (3) et d'une façon particulièrement étendue par M. Freundler (4).

Ces derniers travaux ont porté sur les dérivés disubstitués ou tétrasubstitués de l'acide tartrique répondant à l'une des formules suivantes :

```
      COOR                  COOR
       |                     |
  OH—C—H                AO—C—H
       |        et           |
   H—C—OH                H—C—OA
       |                     |
      COOR                  COOR
```

Seul M. Perkin a décrit trois dérivés de structure dissymétrique, dont les pouvoirs rotatoires n'ont, du reste, pas été mesurés.

Les recherches que nous publions ont pour but de compléter l'étude de ces dérivés de structure dissymétrique notamment au point de vue de leurs propriétés optiques, cette étude pouvant fournir quelques éléments nouveaux pour la théorie de la dissymétrie moléculaire.

PARTIE THÉORIQUE

I. *Éthers à un seul radical acide.* — Les dérivés tartriques de structure dissymétrique répondant à la formule suivante :

```
      COOR
       |
   H—C—OA
       |
  HO—C—H
       |
      COOR
```

présentent des propriétés optiques dignes de remarque, car l'introduction d'un radical acide A, dans un seul des deux hydroxyles alcooliques doit produire des effets très différents sur les deux carbones asymétriques de l'acide tartrique.

Si nous envisageons, par exemple, les dérivés du tartrate d'é-

(1) Landolt, *Liebig's Annalen*, t. 189, p. 324.

(2) Anschütz et Pictet, *D. ch. G.*, t. 11, p. 1177; t. 13, p. 1176.

(3) Pictet, *Arch. des sciences phys. et nat. de Genève*, 1881, et *Thèse de Genève*, 1881.

(4) Freundler, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 2, p. 306 et *passim; Thèse de Paris*, 1894.

thyle, les deux carbones asymétriques peuvent être représentés par les figures suivantes :

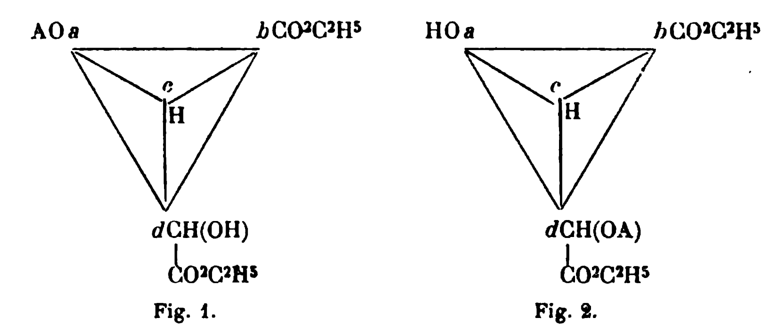


Fig. 1. Fig. 2.

Pour le carbone II (*fig.* 2), l'introduction du radical A se fait dans le groupe déjà le plus lourd ; d'après des règles posées antérieurement (1), le signe optique de ce carbone ne sera donc pas modifié. Il restera droit si l'on part du tartrate d'éthyle dextrogyre, dans lequel, on le sait, les deux carbones asymétriques doivent être considérés comme ayant tous deux une action dextrogyre identique.

Pour le carbone I (*fig.* 1), les effets peuvent être fort différents et l'on peut considérer trois cas :

1er cas. Si les *masses* (2) des radicaux satisfont aux relations $AO < CO^2C^2H^5 < CH(OH)CO^2C^2H^5$, le signe du carbone I ne sera pas modifié.

2e cas. Si l'on a les relations $CO^2C^2H^5 < AO < CH(OH)CO^2C^2H^5$, il y aura déplacement du centre de gravité du schéma par rapport au plan primitif de symétrie coupant l'arête *a b*; de dextrogyre, le carbone I deviendra lévogyre.

3e cas. Si l'on a enfin $CO^2C^2H^5 < CH(OH)CO^2C^2H^5 < AO$, le centre de gravité du schéma se déplacera par rapport au plan coupant l'arête *ab* et par rapport à celui coupant l'arête *a d*. Le nombre des déplacements sera pair ; par suite le carbone I restera dextrogyre.

Les considérations qui précèdent nous donnent les signes des deux carbones asymétriques qui, suivant les cas, seront ou tous deux positifs, ou bien l'un positif et l'autre négatif.

(1) Ph.-A. Guye, *Arch. des sciences phys. et nat. de Genève*, 1891 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1892 (6), t. **25**, p. 145.

(2) Nous disons simplement « les *masses* » en faisant abstraction des bras de levier et des déformations angulaires possibles dont il faudrait pouvoir tenir compte pour appliquer la formule complète du produit d'asymétrie.

Quelle sera la résultante de ces deux actions? La molécule sera-t-elle dextrogyre ou lévogyre?

Telle est la seconde question que nous devons chercher à résoudre.

Si l'on admet que les deux carbones asymétriques agissent chacun comme s'ils étaient seuls et que leurs effets s'ajoutent algébriquement (1), le graphique suivant nous donnera à peu près une idée de ce qui se passera.

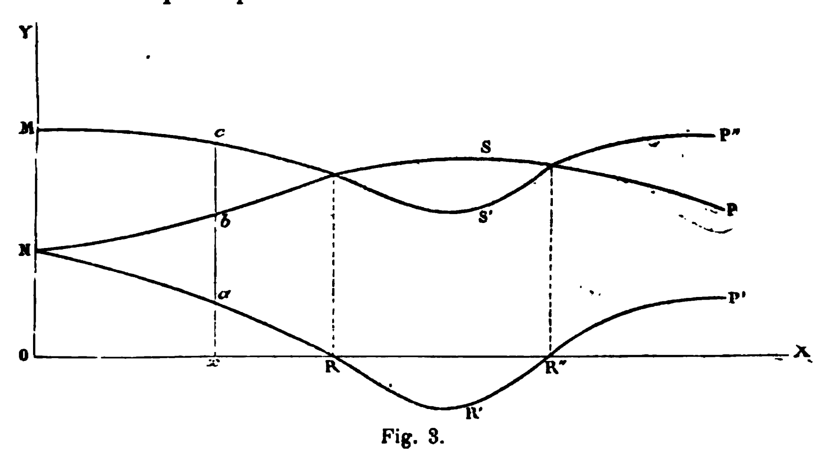


Fig. 3.

Prenons comme abscisses les valeurs de A, et comme ordonnées les effets optiques. Si OM représente le pouvoir rotatoire du tartrate d'éthyle, la longueur ON = 0,5 × OM, représentera l'effet optique d'un seul des deux carbones asymétriques de cet éther. La courbe NSP d'abord croissante, puis décroissante, représentera les effets optiques du carbone II à mesure qu'on introduit des radicaux A de plus en plus lourds dans un seul des hydroxyles alcooliques du tartrate d'éthyle dextrogyre.

On sait que telle est l'allure des pouvoirs rotatoires dans une série homologue, lorsque le groupe le plus lourd croît indéfiniment (2).

La courbe NRR'R''P' représentera les effets optiques du carbone I dans les mêmes conditions; les points R et R'' correspondant aux valeurs de A définies par les relations

$$OA = CO^2C^2H^5 \qquad \text{et} \qquad OA = CH(OH)CO^2C^2H^5.$$

(1) Guye et Gautier, *Comptes rendus*, 1894.

(2) Guye et Chavanne, *Comptes rendus*, 1894, t. 116, p. 1454.

Enfin, les effets des deux carbones s'ajoutant algébriquement, la courbe des pouvoirs rotatoires des dérivés du type :

$$\begin{array}{c} COOC^2H^5 \\ | \\ AO—C—H \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

sera figurée par la ligne MS'P'' dont chaque ordonnée est égale à la somme des ordonnées correspondantes des deux courbes NSP et NRR'R''P'. Par exemple $xc = xb + xa$.

Les graphiques ci-dessus ne donnent que l'allure générale des courbes ; ainsi, suivant la position des points S et R', il se pourrait que le point S' se trouve au-dessous de l'axe OX, bien que pour le tartrate d'éthyle cela soit peu probable. Dans ce cas on rencontrerait un ou plusieurs termes lévogyres. En outre, ces deux courbes sont tracées dans l'hypothèse des masses concentrées aux sommets du tétraèdre ; leur allure serait un peu modifiée si l'on pouvait tenir compte de la forme complète des schémas tétraédriques. Quoiqu'il en soit, on peut énoncer les conclusions suivantes :

1° Les éthers dérivés du tartrate d'éthyle droit, à un seul radical acide A du type indiqué ci-dessus, auront d'abord des pouvoirs rotatoires positifs, algébriquement inférieurs à celui du tartrate d'éthyle ;

2° Ces pouvoirs rotatoires passeront par un minimum algébrique (positif ou négatif), qui pourra être très peu accentué, suivant que l'incurvation des courbes en R' et en S sera elle-même plus ou moins prononcée ;

3° Ces pouvoirs rotatoires prendront des valeurs croissantes et positives pour les termes à radicaux A élevés, éthers qui seront certainement dextrogyres (1).

Ces conclusions sont en contradiction avec ce que l'on pourrait prévoir en se basant sur des notions purement empiriques. En effet, d'après des mesures que nous relaterons plus loin, les pouvoirs rotatoires du tartrate d'éthyle et de ses dérivés diacétylé et dibenzoylé sont :

Noms des corps.	Pouvoir rotatoire, solution dans l'éther.	Pouvoir rotatoire mesuré sur le corps à l'état pur.
Tartrate d'éthyle.............	$[\alpha]_D = + 5,25$	+ 8,30
Diacétyltartrate d'éthyle......	+ 1,02	+ 5,0
Dibenzoyltartrate d'éthyle....	—67,30	—56,5

(1) A ces conclusions on peut en ajouter une quatrième : 4° pour les termes

L'introduction de deux radicaux acétylés ne changeant pas le signe du tartrate d'éthyle, il paraît naturel que l'introduction d'un seul radical acétyle produise le même effet. Mais, d'autre part, l'introduction de deux benzoyles faisant passer le pouvoir rotatoire de + 8,30 à — 56,5, il semble que l'introduction d'un seul radical benzoyle doive conduire à un corps au moins lévogyre. Les considérations précédentes montrent que l'on doit s'attendre au résultat contraire, et que le monobenzoyltartrate d'éthyle, terme élevé de la série, doit être certainement dextrogyre.

Les recherches relatées dans la deuxième partie de ce travail, viennent confirmer nos conclusions théoriques; elles conduisent en effet aux valeurs suivantes pour les pouvoirs rotatoires des éthers à un seul radical acide ; ces mesures sont relatives aux corps en solution dans l'éther.

Noms des corps.	$[\alpha]_D$.
Tartrate d'éthyle	+ 5,25
Monoacétyltartrate d'éthyle	+ 2,4
Monopropionyltartrate d'éthyle	+ 2,3
Monobutyryltartrate d'éthyle	+ 1,8
Monobenzoyltartrate d'éthyle	+ 1,5

Voici, d'autre part, les valeurs trouvées par M. Freundler (1) pour les éthers à deux radicaux gras, et par nous pour le dibenzoyltartrate d'éthyle :

Noms des corps.	$[\alpha]_D$.
Diacétyltartrate d'éthyle	+ 5,0
Dipropionyltartrate d'éthyle	+ 0,4
Dibutyryltartrate d'éthyle	— 0,8
Dibenzoyltartrate d'éthyle	—56,5

Nos résultats ne présentent pas tous le même degré de précision ; ils seront discutés plus loin, mais il en ressort néanmoins :

1° Que les valeurs de $[\alpha]_D$ pour les premiers termes sont inférieurs au pouvoir rotatoire du tartrate d'éthyle dans les mêmes conditions, conformément à la première conclusion énoncée plus haut ;

2° Que le terme élevé représenté par le monobenzoyltartrate

les plus élevés de la série, ces pouvoirs rotatoires reprendront des valeurs décroissantes, lorsque la branche R''P deviendra à son tour asymptotique à l'axe OX. — Pour le moment il nous paraît inutile d'insister sur ce point, qui n'a encore été l'objet d'aucune vérification expérimentale.

(1) FREUNDLER, *loc. cit.*

d'éthyle est bien dextrogyre, d'accord avec notre troisième conclusion, et non pas lévogyre comme on pouvait le supposer par simple empirisme;

3° Que le minimum algébrique n'a pu être observé, fait sur lequel il est inutile d'insister davantage, le radical aromatique benzoyle n'étant pas strictement comparable aux autres radicaux d'acides gras.

Une seconde série de mesures effectuées sur les dérivés du tartrate d'isobutyle, préparés dans des conditions un peu différentes, a donné les résultats suivants :

Noms des corps.	$[\alpha]_D$ dans l'alcool.
Tartrate d'isobutyle	+11,8
Monoacétyltartrate d'isobutyle	+ 7,8
Monobutyryltartrate d'isobutyle	+ 9,7
Monobenzoyltartrate d'isobutyle	+11,5

Cette série isobutylique conduit à des résultats aussi nets que la précédente; elle présente même une valeur minimum de $[\alpha]_D$. Cependant on ne peut insister beaucoup sur cette confirmation de la théorie, car la méthode suivie pour préparer les éthers isobutyliques ne donne pas des garanties absolues sur leur état de pureté.

Un troisième groupe de composés pourrait être enfin invoqué comme conduisant à des résultats d'accord avec les considérations théoriques que nous avons développées; ce sont les émétiques.

D'après M. Jungfleisch et, récemment M. P. Adam (1), il faudrait attribuer aux émétiques la formule suivante :

```
          COOM
           |
SbO—OC—H
           |
     H—C—OH
           |
          COOM
```

Émétique.

La constitution de ces corps serait analogue à celles des éthers qui font l'objet de ce travail; en particulier les émétiques contenant le radical antimonyle, représentent des termes élevés de la série et, comme tels, doivent être certainement dextrogyres. On sait depuis longtemps que les émétiques ont un pouvoir rotatoire droit considérable. On ne peut cependant insister sur cette confirmation, attendu que les mesures polarimétriques ne peuvent se faire qu'en

(1) ADAM, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 597; 1892.

solution aqueuse. Dans ces conditions, il se produit certainement des phénomènes de dissociation ; à vrai dire, une dissociation qui serait seulement électrolytique ne modifierait pas ces conclusions théoriques ; mais, d'après M. Adam, il y a certainement aussi une dissociation purement chimique, de telle sorte que le pouvoir rotatoire droit peut provenir aussi bien de l'émétique que de ses produits de dissociation ou d'hydratation.

II. *Éthers à radicaux acides différents.* — Les éthers de la formule I présentent aussi un certain intérêt au point de vue des propriétés optiques. On démontrerait en effet sans difficulté, par des raisonnements analogues aux précédents, que les valeurs de leur pouvoir rotatoire doivent être comprises entre les valeurs fournies par un éther de la formule II et un éther de la formule III.

I.	II.	III.
$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$
AO—C—H	AO—C—H	BO—C—H
H—C—OB	H—C—OA	H—C—OB
$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$	$CO^2C^2H^5$

Voici les résultats de nos mesures polarimétriques comparées à celles des éthers des formules II et III. Ces dernières valeurs sont empruntées au travail de M. Freundler.

Noms des corps.	$[\alpha]_D$ observé.
Diacétyltartrate d'éthyle	+ 5,0
Dibenzoyltartrate d'éthyle	—56,5
Acétylbenzoyltartrate d'éthyle	— 5,3
Dipropionyltartrate d'éthyle	+ 0,4
Dibenzoyltartrate d'éthyle	—56,5
Propionylbenzoyltartrate d'éthyle	— 5,5
Dibutyryltartrate d'éthyle	— 0,8
Dibenzoyltartrate d'éthyle	—56,5
Butyrylbenzoyltartrate d'éthyle	— 9,4

Ces éthers à radicaux mixtes sont très difficiles à préparer à l'état de pureté, on le verra du reste plus loin ; c'est pourquoi les résultats ci-dessus ne représentent que des valeurs très approximatives de leur pouvoir rotatoire et demandent encore à être précisés. On constatera cependant que l'expérience est encore d'accord avec la théorie. Mais nous nous empressons de reconnaître que, dans ce cas, la confirmation est moins intéressante ; car, par simple empirisme, on pouvait prévoir ce résultat.

Pour compléter ce travail, nous nous proposons de reprendre l'étude des acides méthyltartrique, éthyltartrique, etc, qui a déjà été commencée par l'un de nous (1).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La préparation des éthers tartriques à un seul radical acide A, du type :

```
        COOR
         |
     H—C—OA
         |
    OH—C—H
         |
        COOR
```

a été peu étudiée jusqu'à présent. Le seul travail à mentionner dans cet ordre d'idées est dû à M. H.-W. Perkin (2), qui a décrit le monobenzoyltartrate d'éthyle et le monoacétyltartrate d'éthyle. Le premier de ces corps a été obtenu à l'état cristallisé ; le second, sous forme de liquide incristallisable. Aucun d'eux n'a fait l'objet de mesures polarimétriques. La méthode suivie par M. Perkin, qui a été aussi celle adoptée dans ces recherches, consiste à faire réagir d'abord à froid, puis en élevant graduellement la température, le tartrate d'éthyle et le chlorure d'acide mélangés en proportions théoriques.

Avec les chlorures très volatils, comme le chlorure d'acétyle, il n'est pas nécessaire de chauffer ; la réaction s'effectue à froid. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on traite le produit brut par une solution étendue de carbonate de soude ; on lave ensuite à l'eau et on reprend par l'éther. Ces diverses opérations doivent être effectuées rapidement. La solution éthérée est séchée sur du carbonate de potasse sec, puis évaporée. Le résidu de l'évaporation abandonné sous une cloche à dessécher, constitue l'éther monosubstitué à peu près pur. Parfois, et généralement après un très long repos, cet éther cristallise ; c'est ce que M. Perkin avait déjà observé et ce que nous avons constaté de notre côté pour le monobenzoyltartrate d'éthyle. Dans ces conditions, l'éther analysé a la composition d'un corps pur.

Mais dans la plupart des cas on ne peut l'obtenir qu'à l'état de liquide visqueux, contenant probablement des traces de tartrate

(1) FAYOLLAT, *Comptes rendus*, t. 177, p. 686.
(2) PERKIN, *loc. cit.*, p. 138.

d'éthyle non transformé ou d'éther à deux radicaux acides, ou peut-être aussi des éthers acides.

Le caractère de corps cristallisé n'est cependant pas une garantie *sine qua non* de pureté ; il est, au contraire, probable que le monopropionyltartrate ou tout au moins le monobutyryltartrate d'éthyle restent liquides à la température ordinaire, et cela par analogie avec les faits observés par M. Freundler sur le diacétyltartrate et le dipropionyltartrate d'éthyle ; on sait, en effet, que seul le premier de ces corps est solide à la température ordinaire (1).

Les difficultés que l'on éprouve à préparer à l'état de pureté ces éthers monosubstitués, le fait que la plupart d'entre eux conservent l'état liquide à la température ordinaire, autorisent à se demander si réellement ce que l'on regarde, par exemple, comme du monobenzoyltartrate d'éthyle n'est pas un mélange de tartrate neutre d'éthyle et de dibenzoyltartrate d'éthyle.

Les recherches qui suivent démontrent que l'hypothèse d'un mélange doit être écartée dans le cas du monobenzoyltartrate d'éthyle. On peut donc admettre qu'il en est de même pour les autres éthers, et que si les résultats fournis par l'analyse ne sont pas toujours aussi satisfaisants qu'on pourrait le désirer, notamment lorsqu'il s'agit des éthers liquides incristallisables, les corps étudiés dans ce travail fournissent cependant des valeurs approchées des pouvoirs rotatoires de ces dérivés tartriques à un seul radical acide.

Tartrate d'éthyle

Le tartrate d'éthyle qui a servi à ces recherches a été d'abord analysé, son pouvoir rotatoire a été mesuré.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{14}O^6$.
C	46.37	46.60
H	7.07	6.79

Mesures polarimétriques. — I. Tartrate d'éthyle pur, sans dissolvant :

$$[\alpha]_D = +8,30.$$

M. A. Pictet (2) a trouvé + 7.66.

On sait que le pouvoir rotatoire du tartrate d'éthyle varie beaucoup avec la température.

(1) FREUNDLER, *loc. cit.*, p. 25 et 27.

(2) A. PICTET, *loc, cit.*

II. Tartrate d'éthyle en solution dans l'éther éthylique :

$$p = 1,388;\ v = 5^{cc};\ \alpha_D = +0,71 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +5,25.$$

Cette valeur de $[\alpha]_D$ diffère notablement de la précédente ; ce fait n'est pas nouveau ; les recherches de M. Freundler (1) ont montré que les dissolvants modifient considérablement le pouvoir rotatoire des éthers tartriques.

Monobenzoyltartrate d'éthyle $\begin{array}{l} CHOCOC^6H^5\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CHOH \text{———} COOC^2H^5 \end{array}$.

Plusieurs essais ont été tentés en vue d'obtenir ce corps à l'état de pureté. Parmi ceux que nous relatons, les deux premiers n'ont donné qu'un éther liquide, le troisième, un produit solide que l'on peut regarder comme pur. Ce dernier n'a cristallisé qu'après quatre mois de repos.

Première préparation. — Le mode de préparation est celui indiqué plus haut ; le produit est visqueux, légèrement jaunâtre, et n'a pas cristallisé au bout de huit jours de repos sous le dessiccateur. Le corps obtenu n'est pas encore pur.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{16}O^7$.
C..	54.83	58.06
H.	6.45	5.80

Deuxième préparation. — On a chauffé un peu plus longtemps ; soit cinq heures au lieu de trois heures ; la température a été portée à 140-150°. Néanmoins, l'analyse ne conduit pas à de meilleurs résultats que les précédents.

	Trouvé.		Théorie
	I.	II.	pour $C^{14}H^{16}O^7$.
C.	52.51	53.86	58.06
H.	5.89	6.08	5.80

Troisième préparation. — L'opération a été conduite comme la précédente ; toutefois la solution éthérée a été desséchée plus longtemps sur le carbonate de potasse, puis après évaporation, abandonnée pendant quatre mois sous la cloche à dessécher. Au bout de ce temps un corps parfaitement cristallisé s'est déposé.

(1) Freundler, *loc. cit.*, p. 92 et suiv.

Les cristaux, écrasés sur une plaque de terre poreuse et laissés encore quelques jours sous le dessiccateur, fondent à 56-57° et donnent à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{5}H^{18}O^{7}$.
C............................	57.88	58.06
H............................	5.83	5.80

Ce corps a donc bien la composition du monobenzoyltartrate d'éthyle.

Mesures polarimétriques

I. *Éther liquide* (première préparation). — A. Mesures faites sur le liquide non dissous :

$$p = 5,9913;\ v = 5^{cc},00;\ \alpha_D = +1,63 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,90.$$

B. Mesures faites sur le liquide en solution dans l'éther éthylique :

$$p = 2,3297;\ v = 5^{cc},00;\ \alpha_D = +0,41 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +1,75.$$

II. *Ether cristallisé :* en solution dans l'éther éthylique (troisième préparation) :

$$p = 0,8808;\ v = 5^{cc},00;\ \alpha_D = +0,13 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +1,5.$$

Les résultats analytiques fournis par les échantillons de la première et de la deuxième préparation semblent révéler la présence d'une certaine quantité d'éther acide ; d'autre part, malgré les écarts d'analyse, le pouvoir rotatoire observé sur l'échantillon pur diffère peu de celui déterminé sur l'échantillon impur. Cette constante ne paraît pas sensiblement altérée par la présence de corps autres que le monobenzoyltartrate d'éthyle, qui peuvent se former dans ces réactions.

Il importait néanmoins de s'assurer que l'on avait bien affaire au monobenzoyltartrate d'éthyle, et non pas à un mélange de tartrate neutre et de dibenzoyltartrate d'éthyle qui aurait la même composition centésimale et donnerait les mêmes résultats cryoscopiques que le corps monobenzoylé.

Pour lever tous les doutes à cet égard, le meilleur moyen consistait à préparer ce mélange, et à comparer ses propriétés à celles de l'éther monobenzoylé.

Dibenzoyltartrate d'éthyle $\begin{array}{l} CHOCOC^6H^5\text{-}COOC^2H^5 \\ | \\ CHOCOC^6H^5\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$.

Ce corps a été obtenu par l'action du chlorure de benzoyle (2 molécules) sur le tartrate neutre d'éthyle (1 molécule), d'après les indications de M. Pictet (1); mais nous avons pris la précaution de rectifier d'abord avec soin le chlorure de benzoyle employé. Cette précaution paraît essentielle, car jusqu'à présent le dibenzoyltartrate d'éthyle a été décrit comme un liquide visqueux, tandis que nous l'avons obtenu cristallisé, fusible à 56-58°. Les résultats fournis par l'analyse montrent que l'on avait en main un corps relativement pur.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{22}H^{22}O^8$.
C	63.33	63.75
H	5.45	5.31

On remarquera que les éthers monobenzoylés et dibenzoylés ont à peu près le même point de fusion; leurs propriétés optiques totalement différentes permettent cependant de les caractériser nettement.

Mesures polarimétriques. — I. Mesures faites sur le corps en solution dans l'éther :

$$p = 2,6446;\ v = 20^{cc};\ \alpha_D = -4,45 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = -67,3.$$

II. Mesures faites sur le corps en solution dans l'alcool :

$$p = 2,3000;\ v = 25^{cc};\ \alpha_D = -10,95 \text{ pour } L = 2^{dm},$$

d'où l'on deduit :

$$[\alpha]_D = -59,5,$$

III. Mesures faites sur le corps pur, à l'état surfondu à 20° :

$$D = 1,1862;\ \alpha_D = -6,70 \text{ pour } L = 0^{dm},1,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = -56,5.$$

(1) Pictet, *loc. cit.*, p. 65 et suiv. — Freundler, *loc. cit.*, p. 45 et suiv.

M. Pictet (1) a trouvé pour pouvoir rotatoire du dibenzoyltartrate d'éthyle en solution dans l'alcool : $[\alpha]_D = -54,50$ à $-60,02$ suivant la concentration, résultats qui s'accordent très bien avec les précédents surtout avec les deux derniers.

Cependant, eu égard au fait que notre échantillon était cristallisé, analysé et pur, nous adopterons la valeur fournie par nos mesures.

Mélange équimoléculaire de tartrate neutre d'éthyle et de dibenzoyltartrate d'éthyle. — Ce mélange doit être formé de :

Tartrate neutre d'éthyle..............	206	parties soit	33.22 %
Dibenzoyltartrate d'éthyle............	414	—	66.78
	620		100.00

Un mélange des deux corps dans ces proportions a été préparé; il est liquide à la température ordinaire, d'une densité de 1,20. Il donne une déviation polarimétrique

$$\alpha_D = -19,85 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = -33,08.$$

Ce résultat diffère totalement, en valeur absolue et par le signe, de celui qui a été trouvé pour le monobenzoyltartrate d'éthyle, soit $[\alpha]_D = +1,5$; il ne laisse donc aucun doute; le corps décrit comme tel n'est pas un mélange de tartrate d'éthyle et de son dérivé dibenzoylé.

Il nous a paru en outre intéressant de comparer ces résultats avec ceux que l'on peut prévoir en appliquant la formule des mélanges proposée par M. Landolt (2). S'inspirant des idées de Biot, ce savant admet qu'un mélange de deux corps actifs de pouvoirs rotatoires $[\alpha_1]_D$ et $[\alpha_2]_D$ contenant sur 100 parties, p parties du premier et $(100 - p)$ du second, aurait un pouvoir rotatoire donné par la formule :

$$[\alpha]_D = \frac{p \times [\alpha_1]_D + (100 - p) \times [\alpha_2]_D}{100},$$

les quantités $[\alpha_1]_D$ et $[\alpha_2]_D$ étant prises avec leurs signes.

(1) Pictet, *loc. cit.*, p. 65 et 66. — Freundler, *loc. cit.*, p. 46.
(2) Landolt, *D. ch. G.*, t. 21, p. 208; 1888.

Dans l'exemple du mélange équimoléculaire de tartrate neutre d'éthyle et de dibenzoyltartrate d'éthyle, nous avons :

$(100-p) = 33,22$ parties de tartrate d'éthyle .... $[\alpha_1]_D = +\ 8,30$
$p = 66,78$ parties de dibenzoyltartrate d'éthyle. $[\alpha_2]_D = -56,50$

Le pouvoir rotatoire du mélange sera :

$$[\alpha]_D = \frac{33,22 \times 8,30 - 66,78 \times 56,50}{100} = -34,99.$$

Le nombre calculé $[\alpha]_D = -34,99$ se rapproche assez de la valeur expérimentale $[\alpha]_D = -\ 33,08$ pour qu'il soit impossible de le confondre avec le pouvoir rotatoire de l'éther monobenzoylé $[\alpha]_D = +\ 1,5$.

Avant de passer à la description des autres éthers, il ne sera pas inutile de résumer les résultats relatifs aux dérivés monobenzoylé et dibenzoylé du tartrate d'éthyle :

1° L'éther monobenzoylé a été obtenu sous deux formes : cristallisé à l'état de pureté, et incristallisable, ne donnant pas à l'analyse des résultats satisfaisants;

2° Le produit impur et le produit pur ont cependant donné à peu près les mêmes résultats polarimétriques, soit, pour des solutions dans l'éther :

$$[\alpha]_D = +1,75 \qquad \text{et} \qquad [\alpha]_D = +1,50,$$

les impuretés qui accompagnent le produit non cristallisé n'altèrent donc pas sensiblement le pouvoir rotatoire ;

3° Ces valeurs du pouvoir rotatoire sont absolument différentes de celles fournies par un mélange de tartrate d'éthyle et de dibenzoyltartrate d'éthyle, mélange qui conduit à une valeur de $[\alpha]_D = -33,08$, le corps impur est donc essentiellement formé de monobenzoyltartrate d'éthyle ;

4° Le pouvoir rotatoire du mélange équimoléculaire de tartrate neutre et de dibenzoyltartrate d'éthyle peut se calculer au moyen de la formule de M. Landolt; la valeur calculée est très voisine de celle fournie par l'observation directe. Dans la série tartrique, la formule de M. Landolt peut donc servir à contrôler le degré de pureté des éthers à un radical acide.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de simplifier l'étude des autres éthers de cette série.

Monoacétyltartrate d'éthyle $\begin{array}{l} CHOCOCH^3\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHOH\text{———}CO^2C^2H^5 \end{array}$.

Ce corps a été préparé suivant les indications de M. Perkin (1). On traite directement le tartrate neutre d'éthyle par la quantité calculée de chlorure d'acétyle; pour éviter la formation du dérivé diacétylé, on a cependant opéré avec un léger excès du premier corps. La réaction commence à la température ordinaire; au début elle doit être modérée en refroidissant, sinon une vive réaction se produit. On agite de temps en temps et on laisse les deux corps en contact pendant huit à neuf heures.

Il se forme ainsi un produit visqueux, légèrement coloré en jaune que l'on traite par le carbonate de soude dilué, qu'on lave à l'eau et extrait enfin par l'éther. La solution éthérée est laissée pendant douze heures en contact avec du carbonate de potasse parfaitement sec et abandonnée ensuite à l'évaporation dans le vide sec. 5 grammes de tartrate neutre d'éthyle ont donné 5 grammes de produit.

Ce dérivé monoacétylé ayant été déjà analysé par M. Perkin, a été soumis directement aux mesures optiques.

Mesures polarimétriques. — Corps en solution dans l'éther :

$$p = 1{,}2767;\ v = 5^{cc};\ \alpha_D = +0{,}31 \text{ pour } L = 0^{dm}{,}5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2{,}4.$$

Le pouvoir rotatoire d'un mélange équimoléculaire de tartrate et de diacétyltartrate d'éthyle, calculé par la formule de M. Landolt, est de $[\alpha]_D = +5{,}10$, en adoptant pour le tartrate d'éthyle la valeur $[\alpha]_D = +5{,}25$ (dans l'éther éthylique) et pour le diacétyltartrate d'éthyle $[\alpha]_D = +5{,}0$ (2). La valeur calculée $+5{,}10$ ne peut être confondue avec la valeur observée $+2{,}42$; le corps étudié est donc bien un dérivé monoacétylé.

Monopropionionyltartrate d'éthyle $\begin{array}{l} CHOCOC^2H^5\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHOH\text{———}CO^2C^2H \end{array}$.

Cet éther a été préparé comme le précédent auquel il ressemble dans ses propriétés; toutefois après avoir fait réagir à froid pendant cinq heures, on a chauffé encore au bain-marie pendant

(1) Perkin, *loc. cit.*

(2) Freundler, *loc. cit.*, p. 22.

deux heures. Abandonné pendant un mois dans l'air sec, il laisse déposer quelques petits cristaux. L'étude et les observations polarimétriques sont relatives au corps liquide. Deux préparations successives ont donné à peu près les mêmes résultats.

	Trouvé.		Calculé pour $C^{11}H^{18}O^7$.
	I.	II.	
C..................	49.35	49.02	50.38
H..................	7 18	7.14	6.87

Mesures polarimétriques. — I (Première préparation). Sur le corps en solution dans l'éther éthylique :

$$p = 1,835;\ v = 5^{cc};\ \alpha_D = +0,43 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,34.$$

II (Deuxième préparation). Sur le corps en solution dans l'éther éthylique :

$$p = 0,8576;\ v = 5^{cc};\ \alpha_D = +0,19 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +2,24.$$

La moyenne de ces deux expériences est :

$$[\alpha]_D = +2,29.$$

Le pouvoir rotatoire d'un mélange équimoléculaire de tartrate neutre d'éthyle et de dipropionyltartrate d'éthyle, calculé par la formule de M. Landolt, donne :

$$[\alpha]_D = +4,48$$

En prenant pour le tartrate neutre d'éthyle.... $[\alpha]_D = +5,25$
Et pour le dipropionyltartrate d'éthyle........ $+0,40$

Monobutyryltartrate d'éthyle $\begin{array}{l} CHOCOC^3H^7\text{-}CO^2C^2H^5 \\ | \\ CHOH\text{———}CO^2C^2H^5 \end{array}$.

Ce corps a été préparé comme le précédent par l'action du chlorure de butyryle sur le tartrate d'éthyle. Le produit visqueux jaune foncé n'a pu être obtenu cristallisé.

	Trouvé.		Calculé pour $C^{12}H^{20}O^7$.
	I.	II.	
C..................	52.97	52.51	52.17
H..................	7.45	7.27	7.24

Mesures polarimétriques. — Corps en solution dans l'éther éthylique :

$$p = 1,8405;\ v = 10^{cc};\ \alpha_D = +0,17 \text{ pour } L = 0^{dm},5,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +1,84.$$

Le pouvoir rotatoire d'un mélange équimoléculaire de tartrate neutre d'éthyle et de dibutyryltartrate d'éthyle, calculé d'après la formule de M. Landolt, serait :

$$[\alpha]_D = +1,55.$$

En prenant pour le tartrate neutre d'éthyle.... $[\alpha]_D = +5,25$
Et pour le dibutyryltartrate d'éthyle .... $-0,80$

Lorsqu'on traite cet éther par l'eau de baryte en quantité calculée pour saponifier seulement les deux groupes éthyliques, la réaction va plus loin ; le groupe butyryle est aussi éliminé et l'on obtient un sel granuleux qui n'est autre que du tartrate neutre de baryum comme le montre l'analyse suivante :

		Calculé pour	
	Trouvé.	$C^8H^{10}O^7Ba$. Butyryltartrate de baryum.	$C^4H^4O^6Ba$. Tartrate de baryum.
Ba.............	47.37	38.59	47.10

Éthers isobutyliques.

Les expériences ci-dessus démontrent que les éthers à un radical acide dérivés du tartrate d'éthyle peuvent être obtenus à un degré suffisant de pureté pour déterminer des valeurs approchées de leurs pouvoirs rotatoires.

On a soumis à un contrôle analogue les éthers dérivés du tartrate d'isobutyle, mais en procédant cette fois d'une manière un peu plus rapide.

Le tartrate d'isobutyle employé pour ces recherches fondait à 65° et avait donné lieu aux mesures polarimétriques suivantes faites en solution alcoolique.

$$p = 1,025;\ v = 10^{cc};\ \alpha_D = +1,21 \text{ pour } L = 1^{dm},$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +11,8.$$

Pour préparer les dérivés monoacétylés, monobutyrylés, etc., le tartrate d'isobutyle a été chauffé au réfrigérant ascendant avec les

chlorures d'acétyle, de butyryle, etc., en proportions équimoléculaires, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. Les produits de ces réactions peuvent être considérés comme des éthers bruts à un radical acide, ce sont eux qui ont été l'objet des mesures polarimétriques suivantes :

Mesures polarimétriques. — I. Monoacétyltartrate d'isobutyle.

$$D = 1,148 ; \alpha_D = +0,90 \text{ pour } L = 0^{dm},1,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +7,8.$$

II. Monobutyryltartrate d'isobutyle.

$$D = 1,097 ; \alpha_D = +1,08 \text{ pour } L = 0^{dm},1,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +9,7.$$

III. Monobenzoyltartrate d'isobutyle.

$$D = 1,172 ; \alpha_D = +1,35 \text{ pour } L = 0^{dm},1,$$

d'où l'on déduit :

$$[\alpha]_D = +11,5.$$

Éthers tartriques à deux radicaux acides différents.

Nous avons fait de très nombreux essais en vue d'obtenir ces éthers à l'état de pureté, mais sans arriver à de bons résultats.

Lorsqu'on traite le monobenzoyltartrate d'éthyle par les chlorures d'acétyle, de propionyle ou de butyryle, on obtient des corps liquides qui ne peuvent être distillés sans décomposition, et qui se comportent à l'analyse comme si la réaction sur le second hydroxyle alcoolique était incomplète.

Si l'on procède en sens inverse, c'est-à-dire si l'on traite par le chlorure de benzoyle, le monoacétyltartrate, le monopropionyltartrate d'éthyle, etc., les produits que l'on obtient ont une teneur en carbone qui permet de supposer que le radical benzoyle déplace partiellement les radicaux d'acides gras.

A titre d'exemple, voici les résultats obtenus dans trois préparations successives : la première a été effectuée en chauffant, en vase ouvert à 100-125°, le monobutyryltartrate d'éthyle avec le chlorure de benzoyle ; la seconde, en chauffant, en tube scellé à 140-150°, le monobenzoyltartrate d'éthyle et le chlorure de buty-

ryle ; la troisième, en chauffant, en tube scellé à 140-150°, le monobutyryltartrate d'éthyle et le chlorure de benzoyle.

	Trouvé I.	Trouvé II.	Trouvé III.	Calculé pour $C^{10}H^{14}O^{8}$.
C	57.9	56.8	63.8	60.0
H	6.5	6.9	5.4	6.3

Malgré ces écarts considérables dans les résultats analytiques, ces trois produits ont donné lieu aux observations polarimétriques suivantes effectuées sur des solutions dans l'éther :

I	$[\alpha]_D = -7,5$
II	$-8,3$
III	$-12,5$

Bien que ces observations soient peu concordantes, leur moyenne —9,8 ne peut être confondue avec la valeur de $[\alpha]_D$ qui caractériserait un mélange équimoléculaire de dibutyryltartrate et de dibenzoyltartrate d'éthyle. La formule de M. Landolt assigne, en effet, à ce mélange la rotation spécifique $[\alpha]_D = -33°,2$.

En variant davantage les conditions des expériences, on obtiendrait probablement un corps ayant très approximativement la composition du butyrylbenzoyltartrate d'éthyle. Mais ces recherches ne nous ont pas paru mériter d'être poursuivies aussi loin : car, dans ces conditions, rien ne garantirait la pureté du corps obtenu.

Nous nous bornons donc à transcrire, à titre de première indication, nos mesures de pouvoir rotatoire effectuées sur les corps bruts dissous dans l'éther.

Mesures effectuées sur des solutions dans l'éther.

	$[\alpha]_D$.
Acétylbenzoyltartrate d'éthyle	— 5,3
Propionylbenzoyltartrate d'éthyle	— 5,5
Butyrylbenzoyltartrate d'éthyle	— 9,4

(Genève, laboratoire de chimie de l'Université.)

N° 37. — Sur l'hexaméthylènetétramine; par MM. R. CAMBIER et A. BROCHET.

En faisant réagir le gaz ammoniac sur le trioxyméthylène, Boutlerow obtint, en 1858, une base, de formule $C^6H^{12}Az^4$, à laquelle il donna le nom d'hexaméthylènetétramine. Cette base lui donna un chlorhydrate $C^6H^{12}Az^4HCl$; un chloroplati-

nate $(C^6H^{12}Az^4HCl)^2PtCl^4$; elle se combinait aisément aux iodures alcooliques, donnant ainsi naissance à des iodures d'ammoniums quaternaires bien cristallisés, de formule générale $C^6H^{12}Az^4.IR$.

Pour ces raisons, Boutlerow considéra l'hexaméthylènetétramine comme une amine tertiaire, dont il représenta la constitution par la formule développée suivante

$$Az\begin{cases} Az\begin{matrix} // CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown CH^2 \end{matrix} \\ Az\begin{matrix} // CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown CH^2 \end{matrix} \\ Az\begin{matrix} // CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown CH^2 \end{matrix} \end{cases}$$

On prépare plus aisément l'hexaméthylènetétramine en additionnant la solution commerciale de formaldéhyde d'un excès d'ammoniaque; puis, après quelques heures de contact, on concentre la solution par distillation au bain-marie sous pression réduite.

Cette base singulière a été l'objet d'un assez grand nombre de travaux; relativement à sa constitution, on a proposé les diverses formules

$$\begin{matrix} CH^2 \diagdown\!\!\diagdown \\ CH^2 // \end{matrix} Az - \underset{\underset{CH^2}{\|}}{Az} = \underset{\underset{CH^2}{\|}}{Az} - Az \begin{matrix} // CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown CH^2 \end{matrix} \; (1), \qquad CH^2 \begin{matrix} \diagup Az = CH^2 \\ \diagdown Az = CH^2 \end{matrix} \; (2).$$

Tout récemment, M. Delépine, s'appuyant sur des déterminations cryoscopiques ainsi que sur d'autres propriétés de l'hexaméthylèneamine sur lesquelles nous reviendrons, rejette la formule dédoublée de M. Trillat et admet la suivante

$$CH^2 \begin{matrix} \diagup Az - CH^2 - Az \diagdown \\ \diagdown \; CH^2 \diagup \quad \diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown Az - CH^2 - Az \diagup \end{matrix} CH^2 \; (3).$$

Notons tout de suite que, dans ces trois nouvelles formules, le rapprochement de l'hexaméthylène-amine avec les ammoniaques composées est tout à fait écarté.

Parmi les propriétés intéressantes de l'hexaméthylène-amine, nous citerons : 1° la formation avec le brome et l'iode de composés d'addition $C^6H^{12}Az^4X^2$ et $C^6H^{12}Az^4X^4$; les composés en X^4 sont

(1) Trillat et Fayollat, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **11**, p. **22**.

(2) Trillat, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **9**, p. **294**.

(3) Delépine, *Bull. Soc. chim.*, t. **13**, p. 98.

peu stables et perdent en partie l'élément halogène avec la plus grande facilité, par simple exposition à l'air;

2° L'acide nitreux réagit sur l'hexaméthylène-amine et donne en premier lieu la dinitrosopentaméthylènetétramine (1)

$$C^6H^{12}Az^4 + 2Az^2O^3 = C^5H^{10}Az^4(AzO)^2 + CO^2 + Az^2O + H^2O,$$

Ce composé est détruit par les acides en donnant de l'azote, de l'ammoniaque et de l'aldéhyde formique

$$C^5H^{12}Az^4(AzO)^2 + 3H^2O = 5CH^2O + 2AzH^3 + Az^4.$$

Un excès d'acide nitreux, réagissant sur l'hexaméthylène-amine, fournit la trinitrosotriméthylènetriamine $C^3H^6Az^3(AzO)^3$ (2), laquelle, sous l'influence des acides, est décomposée en azote et aldéhyde formique

$$C^3H^6Az^3(AzO)^3 = 3CH^2O + Az^6.$$

3° L'hexaméthylène-amine, traitée par les acides, se scinde aisément, par hydratation, en ses composants : ammoniaque et formaldéhyde.

La formule de M. Trillat, $CH^2{<}{}^{Az=CH^2}_{Az=CH^2}$, ne permet en aucune façon d'expliquer l'existence des dérivés d'addition, ainsi que des dérivés di- et trinitrosés dont il vient d'être question. Quant au poids moléculaire que cette formule assigne à l'hexaméthylène-amine, il est en complet désaccord avec les analyses du chlorhydrate, du bromhydrate et du chloroplatinate. Comme preuve à l'appui de sa formule, M. Trillat cite le fait suivant : Quand on réduit l'hexaméthylène-amine par le zinc et l'acide chlorhydrique, on obtient de la monométhylamine (3) ; ce qu'il explique en admettant qu'il se fixe de l'hydrogène aux doubles liaisons, et que le corps $CH^2{<}{}^{AzH-CH^3}_{AzH-CH^3}$, ainsi obtenu, se dédouble, par hydratation, en aldéhyde formique et méthylamine

$$CH^2(AzH.CH^3)^2 + H^2O = CH^2O + 2CH^3AzH^2.$$

Il est vrai qu'en opérant dans les conditions qu'indique M. Trillat, on obtient de la méthylamine ; mais si l'on emploie un réducteur alcalin (amalgame de sodium, sodium et alcool, poudre de zinc ou d'aluminium et potasse), on n'en obtient pas trace.

(1) GRIESS et HARROW, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 2737.

(2) MAYER, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 2883.

(3) TRILLAT et FAYOLLAT, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **11**, p. 22.

La production de monométhylamine dans l'opération de M. Trillat est uniquement due à l'action de l'acide chlorhydrique *seul* sur l'hexaméthylène-amine. Tout autre acide conduit au même résultat, et nous avons pu, en opérant avec quelques précautions, obtenir de la méthylamine en traitant l'hexaméthylène-amine par l'acide nitrique ou par l'acide chromique, c'est-à-dire en milieu fortement oxydant.

La réduction indiquée par M. Trillat nous paraît donc pour le moins superflue, et la soi-disant vérification de sa formule est illusoire.

M. Trillat a proposé également de préparer l'éthylamine par la réduction (zinc et acide chlorhydrique) de l'aldéhydate d'ammoniaque, ou plutôt d'un mélange d'aldéhyde ordinaire et d'ammoniaque. En opérant exactement comme l'indique cet auteur, et en partant de 100 grammes d'aldéhyde pure, nous n'avons obtenu qu'une base d'odeur pyridique, donnant un chlorhydrate et un chloroplatinate, mais en trop faible quantité pour pouvoir l'identifier.

La formule de M. Delépine

```
      Az——CH²——Az
     /  \      /  \
CH²<    CH²  CH²    >CH²
     \  /      \  /
      Az——CH²——Az
```

a, suivant nous, le tort : 1° de posséder 4 atomes d'azote ayant exactement la même valeur, ce qui est en contradiction avec l'existence d'un seul chlorhydrate, bromhydrate, chloroplatinate, iodométhylate, etc. ; 2° de ne pas présenter de doubles liaisons ; il faut, en effet, pour expliquer la formation de dérivés d'addition bi- et tétrabromés ou iodés, admettre qu'un ou deux des atomes d'azote deviennent pentavalents ; 3° de ne pas expliquer davantage la formation de la trinitrosotriméthylènetriamine de F. Mayer, $(CH^2{=}Az\text{-}AzO)^3$; il est vrai que M. Delépine suppose que ce composé ne répond pas au poids moléculaire indiqué par F. Mayer, mais que la formule de ce composé est $(CH^2{=}Az\text{-}AzO)^4$. Ceci demanderait au moins une vérification. De plus, en hydrogénant l'hexaméthylène-amine par le zinc et l'acide chlorhydrique, comme le faisait M. Trillat, M. Delépine obtient non pas de la monométhylamine, mais de la triméthylamine.

Ceci posé, et d'après des recherches que nous poursuivons en collaboration depuis plusieurs mois, nous avons été conduits à

donner à l'hexaméthylènetétramine la formule de constitution suivante :

$$Az\left\langle\begin{array}{l} CH^2\text{-}Az=CH^2 \\ CH^2\text{-}Az=CH^2. \\ CH^2\text{-}Az=CH^2 \end{array}\right.$$

Cette formule met bien en évidence la fonction amine tertiaire de ce composé ; les quatre atomes d'azote n'ont pas la même valeur, et l'un d'eux se différencie suffisamment des trois autres pour que l'on puisse expliquer l'existence d'un seul chlorhydrate, bromhydrate, chloroplatinate, iodométhylate, etc.

Elle rend facilement compte de la formation de la dinitrosopentaméthylènetétramine de Griess et Harrow, à laquelle ces auteurs n'ont pas attribué de formule de constitution

$$Az\left\langle\begin{array}{l} CH^2\text{-}Az=CH^2 \\ CH^2\text{———————}Az=CH^2 \\ CH^2\text{-}Az=CH^2 \end{array}\right. + 2Az^2O^3 = Az\left\langle\begin{array}{l} CH^2\text{-}\overset{AzO}{\overset{|}{Az}}\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{———————} \\ CH^2\text{-}\underset{AzO}{\underset{|}{Az}}\text{-}CH^2 \end{array}\right\rangle Az + CO^2 + Az^2O + H^2O.$$

Hexaméthylènetétramine. Dinitrosopentaméthylènetétramine.

et le passage de ce dérivé dinitrosé à la trinitrosotriméthylènetriamine par un mécanisme analogue

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l} \overset{AzO}{\overset{|}{Az}}\text{——}CH^2 \\ \underset{AzO}{\underset{|}{Az}}\text{——}CH^2 \end{array}\right\rangle Az\text{-}AzO,$$

Trinitrosotriméthylènetriamine.

ce qui conduit précisément à la formule de constitution proposée pour ce composé par F. Mayer lui-même. La seule objection que l'on puisse faire à notre formule, c'est qu'elle prévoit l'existence de dérivés d'addition di-, tétra- et hexahalogénés, alors que les dérivés di- et tétra- sont seuls connus jusqu'ici. Est-ce bien là une objection? Ces dérivés d'addition contiennent des groupements $— AzBr — CH^2Br$; ils sont extrêmement peu stables et l'on conçoit que le terme tétrahalogéné soit une limite d'addition.

On pourrait à ce compte reprocher à la formule de M. Delépine de prévoir l'existence d'un dérivé d'addition octohalogéné en sus du dérivé hexa- que prévoit la nôtre.

Quant à vouloir, comme MM. Trillat et Delépine, déduire la formule de constitution de l'hexaméthylène-amine de l'étude des

amines grasses qui prennent naissance à ses dépens, quand elle se trouve soumise à l'action des acides (et non pas des hydrogénants), nous répétons que c'est impossible, puisque le premier effet des acides est de décomposer l'hexaméthylène-amine en aldéhyde formique et ammoniaque, et que ce n'est qu'ultérieurement que se forment ces amines grasses, par une suite de réactions sur lesquelles nous reviendrons prochainement.

N° 38. — Sur un nouveau procédé de fabrication de l'acide α-naphtolsulfonique $C^{10}H^6.OH.HSO^3 1\text{-}4$; par **M. Frédéric REVERDIN**.

L'acide α-naphtolsulfonique 1-4 est, comme on le sait, l'un des plus importants parmi les acides α-naphtolsulfoniques; les matières colorantes azoïques que l'on obtient par l'action des combinaisons diazoïques sur cet acide, se distinguent par la vivacité de leurs nuances et par leur résistance au lavage et au foulon.

Les procédés industriels employés jusqu'ici pour sa préparation consistent, soit à décomposer le dérivé diazoïque de l'acide naphthionique par l'eau acidulée et bouillante (1), soit à fondre le naphthionate de soude avec les alcalis ou à le chauffer sous pression avec la lessive de soude (2); dans ces deux modes de préparation, la réaction principale est accompagnée de réactions secondaires qui donnent lieu à la formation de naphtol et de dioxynaphtalène et abaissent le rendement en acide naphtolsulfonique.

Un autre procédé qui a fait plus récemment l'objet d'une demande de brevet (3) consiste à chauffer sous pression le sel de sodium de l'acide chloronaphtalènesulfonique $C^{10}H^6Cl.HSO^3 1\text{-}4$ avec la lessive de soude.

En résumé, aucun des procédés employés n'est basé sur la sulfonation directe de l'α-naphtol; l'importance de l'acide naphtolsulfonique (4) 1-4 au point de vue industriel, nous avait engagé, mon collègue de la Harpe et moi, à faire de nouvelles recherches sur la sulfonation directe de l'α-naphtol en faisant varier les conditions de l'opération de diverses manières, mais comme nous arrivions toujours à obtenir des mélanges, fait qui du reste a été constaté par bien d'autres avant nous, nous essayâmes de sulfoner

(1) Brevet allemand n° 26012 du 27 féurier 1883.

(2) Brevet allemand n° 46307 du 16 août 1888.

(3) P. A — O 1859 du 13 février 1893.

(4) Voir pour la littérature de cet acide (F. REVERDIN et H. FULDA, *Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate*, Georg et Cie, Bâle).

divers produits de substitution de l'α-naphtol. Parmi ceux-ci, le carbonate d'α-naphtyle (éther carbonique de l'α-naphtol) nous a fourni une excellente matière première pour la préparation de l'acide naphtol-sulfonique (1) 1-4. Ce dérivé se comporte en effet à la sulfonation, dans les conditions indiquées plus loin, d'une manière toute différente que l'α-naphtol, en ce sens qu'il fournit, avec un rendement très satisfaisant, un produit constitué presque exclusivement par la modification 1-4.

Ce nouveau procédé qui fait actuellement l'objet d'une demande de brevet dans les divers pays de la part des « Farbenfabriken vormals Meister Lucius und Brüning, » qui l'ont examiné au point de vue industriel parait constituer un réel progrès sur les méthodes appliquées jusqu'à présent.

Le *carbonate d'α-naphtyle* ....

$$\begin{matrix} C^{10}H^{7}O \\ C^{10}H^{7}O \end{matrix}\!\!>CO.$$

avait déjà été préparé en 1889 par E. Burkard (2) en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur une solution aqueuse d'α-naphtolate de soude. Il se forme en vertu de l'équation :

$$2[C^{10}H^{7}(OH)] + 2NaOH + COCl^{2} = \begin{matrix} C^{10}H^{7}O \\ C^{10}H^{7}O \end{matrix}\!\!>CO + 2NaCl + 2H^{2}O.$$

On le prépare industriellement en faisant passer à la température ordinaire l'oxychlorure de carbone dans une solution de :

α-Naphtol	60	kilogr.
Lessive de soude	60	—
Eau	1000	—

Le carbonate se sépare aussitôt sous la forme d'une poudre sablonneuse et la réaction est terminée lorsque la liqueur encore alcaline ne renferme plus de naphtol, ce qui arrive en général lorsque

(1) Par suite du départ de mon associé pour Bâle, une partie des recherches a été exécutée avec l'aide de mon assistant, le Dr H. Kauffmann, auquel j'exprime ici tous mes remerciements pour le zèle qu'il a apporté dans ce travail.

(2) *Inaugural-Dissertation*, *vorg. der Universität Basel.* Soleure, 1889.

23 à 24 kilogrammes de phosgène ont été introduits dans le mélange, tandis que la théorie en exigerait à peu près 21 kilogrammes.

On filtre le carbonate d'α-naphtyle, on le lave avec de l'eau alcaline, puis avec de l'eau pure et on le sèche.

Purifié par cristallisations successives dans le benzène et dans l'acide acétique cristallisable, il se présente sous la forme de prismes blancs; après avoir été encore une fois cristallisé dans la ligroïne bouillante, dans laquelle il est presque insoluble à froid, il fond à 130° et a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{14}O^3$.
C	80.09 %	80.25 %
H	4.46	4.75

Il est insoluble dans l'eau, soluble plus ou moins facilement dans la plupart des véhicules organiques.

Le carbonate d'α-naphtyle distille en partie sans décomposition et en partie en fournissant de l'α-naphtol et des produits indéterminés; chauffé pendant huit à dix heures au-dessous de son point d'ébullition, soit à 200-250°, il ne paraît pas subir de décomposition.

Il est saponifié peu à peu par les alcalis en solution aqueuse étendue et immédiatement par les alcalis en solution alcoolique, mais il est plus stable envers les acides minéraux. Chauffé avec l'aniline, il est aussi saponifié et l'on trouve dans le produit de la réaction de l'α-naphtol et de la diphénylurée.

Grâce à l'obligeance des « Farbenfabriken vormals Meister, Lucius und Brüning », qui nous ont fourni ce produit, nous avons pu, le Dr H. Kauffmann et moi, soumettre ce corps intéressant à une étude plus complète, sur laquelle nous nous réservons de revenir en temps opportun.

Sulfonation du carbonate d'α-naphtyle. — Lorsqu'on introduit une partie de carbonate d'α-naphtyle dans quatre parties d'acide sulfurique à 100 0/0 à une température ne dépassant pas 20°, il se dissout peu à peu dans l'espace de douze à vingt-quatre heures, de même que dans l'acide plus concentré à 12,5 0/0 de SO^3 par exemple, entre 0 et 10°, et l'on obtient un produit qui, après élimination de l'excès d'acide sulfurique, donne au dosage avec le chlorure de diazobenzène jusqu'à 95 0/0 de dérivé copulable. Il se forme en réalité d'abord un dérivé disulfoné du carbonate d'α-naphtyle.

Le disulfocarbonate d'α-naphtyle précipité à l'état de sel de soude

par le sel marin peut être séché sans décomposition au bain-marie après avoir été filtré, lavé à l'eau salée et pressé.

Il est très soluble dans l'eau froide ; sa solution (comme cela se comprend d'après la constitution de ce composé) ne réagit pas avec le nitrite de soude, tandis que cette même solution chauffée quelque temps, puis refroidie, donne immédiatement par addition de nitrite en présence d'un acide un précipité de sulfonitrosonaphtol, ce qui prouve que la molécule du disulfocarbonate a été scindée en deux molécules de sulfonaphtol.

La solution de disulfocarbonate mise en contact avec les combinaisons diazoïques en présence de soude caustique, de carbonate ou d'acétate de soude, etc., réagit immédiatement pour fournir des matières colorantes par suite de cette même scission favorisée par la présence des composés diazoïques.

Le procédé industriel, qui fait l'objet de la demande de brevet (1), consiste à introduire en remuant 50 kilogrammes de carbonate d'α-naphtyle dans 150 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté maintenu à la température de 10 à 20°. Au bout de douze heures la solution en général est complète et la formation du dérivé disulfoné est terminée. Si la température de la sulfonation monte au-dessus de 20°, le produit formé commence à se décomposer, il y a dégagement d'acide carbonique et le produit saponifié subit une sulfonation subséquente, qui a pour conséquence la formation d'un acide disulfonique, de l'acide α-naphtoldisulfonique 1-2-4, selon toutes probabilités.

Le produit de la réaction est coulé sur 300 kilogrammes de glace, puis on y ajoute 60 kilogrammes de sel marin, le disulfocarbonate d'α-naphtyle se dépose sous la forme d'un précipité fin et cristallin qu'on filtre et qu'on presse. On le saponifie en le dissolvant dans l'eau et en chauffant quelque temps la solution à 60-70° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique.

On peut préparer sous la forme solide le sel de soude de l'acide naphtolsulfonique par la méthode habituelle (neutralisation avec la chaux et décomposition du sel de chaux par le carbonate de soude).

L'acide en question fournit toutes les réactions caractéristiques de l'acide naphtolsulfonique 1-4. L'acide nitreux le transforme en dérivé nitrosé, celui-ci donne par réduction un acide amidosulfonique identique à celui que de la Harpe et moi (2), nous avons caractérisé

(1) P. A — F 7607 du 12 juin 1894.
(2) *Bull.*, t. 7, p. 291.

autrefois comme fournissant par l'oxydation à l'air de sa solution dans le carbonate de soude une matière colorante violet noir et qui ayant été préparé au moyen de l'acide α-naphtolmonosulfonique, correspondant à l'acide naphthionique, renferme les groupes $OH.HSO^3$ en 1-4.

Cet acide amidonaphtolsulfonique, traité par l'acide nitrique, fournit l'acide β-naphtoquinone-sulfonique dont le sel de potassium bien cristallisé se décompose vers 240° (1); ce dernier a été traité par l'aniline, et l'anilide obtenue a été transformée en β-oxy-α-naphtoquinone fusible à 190°, soit en la faisant bouillir avec de l'alcool additionné d'acide sulfurique, d'après la méthode de Zincke (2), soit plus simplement encore d'après un procédé qui nous a été obligeamment communiqué par le Dr Böniger, en la faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Enfin notre acide naphtolsulfonique fournit les matières colorantes azoïques, caractéristiques de l'acide 1-4.

N° 39. — Sur les matières colorantes sulfonées dérivées du triphénylméthane; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Dans une note récente (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **11**, p. 1189) j'ai interprété l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur la solution de fuchsine acide, décolorée par la soude, en admettant qu'elle renferme le corps $NaO-C{\equiv}(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$. Cette interprétation est fausse. Le produit incolore de l'action de la soude caustique sur la fuchsine acide est $HO-C{\equiv}(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$, comparable à la rosaniline et dérivant du corps coloré $Cl-C{\equiv}(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$, analogue à la fuchsine.

Les expériences suivantes servent à le démontrer.

Action de CO^2 *sur la fuchsine acide décolorée et sur la rosaniline.* — Une solution bouillante de fuchsine acide est décolorée exactement par l'eau de baryte. Après refroidissement, elle est filtrée et soumise à l'action d'un courant d'acide carbonique. Le gaz est énergiquement absorbé, et la liqueur reprend à peu près la teinte et l'intensité primitives. Une ébullition de quelques heures, pendant laquelle on constate le départ de l'acide carbonique, la fait repasser à l'état incolore, sans qu'il se produise de précipité de carbonate de baryum.

La solution incolore renferme donc $HO-C{\equiv}(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$

(1) Böniger, *Bull.*, t. **12**, p. 423.
(2) *Bull.*, t. **37**, p. 171.

et non $(^1/_2Ba)O - C \equiv (C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$. Elle est recolorée instantanément par les acides.

Avant de subir l'action de la baryte, la fuchsine acide avait été traitée par un peu d'acide chlorhydrique, dans le but d'éliminer, à l'état de chlorure, le sodium des groupements SO^3Na, qui aurait pu fausser les résultats, en introduisant de la soude dans la liqueur.

Le carbonate de baryum décolore aussi la fuchsine acide, ce qui montre bien l'existence d'un radical acide dans la molécule. On peut caractériser, dans la solution incolore filtrée, l'acide qui a servi à la préparation du produit, si son sel de baryum est soluble. La solution incolore est recolorée par l'acide carbonique.

La rosaniline, en suspension dans l'eau, est facilement dissoute par un courant d'acide carbonique et donne une liqueur colorée et teignant comme la fuchsine. Une ébullition prolongée en dégage de l'acide carbonique et reprécipite de la rosaniline.

La rosaniline et son dérivé sulfoné et salifié fournissent donc des fuchsines, même avec l'anhydride carbonique. Ces corps se comportent comme de véritables sels et font la double décomposition avec le chlorure de baryum , à la manière des bicarbonates.

Action des sels ammoniacaux. — Les propriétés basiques de la rosaniline et de son dérivé sulfoné et salifié, déjà indiquées par ces faits, se confirment encore dans leur action sur les sels ammoniacaux.

La solution de fuchsine acide, décolorée par un alcali caustique, décompose le chlorhydrate d'ammoniaque d'après l'équation :

$$AzH^4Cl + HO\text{-}C \equiv (C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3 = AzH^3 + H^2O + Cl\text{-}C \equiv (C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3.$$

La recoloration de la liqueur se fait déjà à froid et augmente assez rapidement à l'air, par suite du départ d'ammoniaque ou de sa saturation par l'acide carbonique de l'air. A chaud, elle est naturellement plus rapide et plus complète.

Cette expérience rend compte du phénomène de suppression et de régénération de la couleur, qui se manifeste, quand on chauffe et refroidit alternativement une solution de fuchsine acide, décolorée par l'ammoniaque. Celle-ci a déterminé dans la liqueur la formation de sel ammoniac, et l'on retombe sur le cas précédent.

Quand, au lieu de chlorhydrate, on emploie le carbonate d'ammoniaque, la solution, après s'être recolorée temporairement par la chaleur, se décolore à la fin d'une manière permanente. Ce résultat tient à ce que, dans ce cas spécial, il s'est formé une fuchsine sulfonée carbonique, qui se scinde, comme on l'a vu plus haut, par une ébullition prolongée en ses éléments constituants.

La rosaniline, en suspension dans l'eau, décompose aussi, à l'ébullition, les sels ammoniacaux avec production de fuchsine et dégagement d'ammoniaque. Le fait a été observé jadis par A. W. Hofmann.

Cette propriété de décomposer les sels ammoniacaux montre que la rosaniline, et surtout son dérivé sulfoné et salifié, agissent comme des bases assez énergiques, puisque ce dernier corps déplace l'ammoniaque à froid.

Action des sels métalliques. — Enfin la rosaniline est susceptible de décomposer à chaud les sels de Mg, Zn, Hg, Pb, etc. En employant pour 1 molécule du sel (sulfates de magnésie et de zinc, bichlorure de mercure, azotate de plomb, etc.), 2 molécules de rosaniline et chauffant à l'ébullition, on observe la dissolution complète de la rosaniline à l'état de fuchsine. La liqueur bouillante filtrée devient dans certains cas, par le refroidissement, d'une coloration moins intense et il se reprécipite de la rosaniline. Ce phénomène provient de l'action inverse, produite à froid par la partie de la base hydratée qui s'est dissoute dans l'eau à l'ébullition; il est le plus marqué avec les sels de magnésium.

Avec le dérivé sulfoné incolore de la rosaniline, l'action commence à froid et se traduit par la recoloration de la solution. A chaud, elle est si sensible que ce réactif donne un moyen très net de déceler la magnésie, par exemple, dans des sels de sodium réputés purs.

Les propriétés fortement basiques de la rosaniline (ou de son dérivé sulfoné), autoriseraient peut-être à considérer le triamidotriphénylcarbinol comme une *fonction chimique spéciale*, celle de base organique hydratée, agissant à la manière de NaOH et présentant des réactions parallèles. La fonction basique proviendrait de l'introduction des groupes AzH^2 dans le groupement $C\equiv(C^6H^5)^3$, qui deviendrait électro-positif. Elle s'exercerait par l'hydroxyle, indépendamment des AzH^2 et avant que ceux-ci n'entrent en jeu.

Les propriétés basiques de la rosaniline ne constituent pas un fait isolé en chimie organique. L'oxyde d'éthylène $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \!\!>\! O$ se comporte comme une base puissante analogue à CaO, BaO, etc. Elle s'unit directement aux acides chlorhydrique et acétique et précipite à l'état d'hydrates l'alumine, la magnésie, les oxydes de fer et de cuivre de leurs solutions salines.

Toutes les métamorphoses de la rosaniline et de la fuchsine (ou de leurs dérivés sulfonés) seraient comparables à celles des bases

minérales et de leurs sels, et se traduiraient par des équations analogues.

Cette interprétation diffère peu de celle de M. Rosenstiehl (*Bull. Soc. chim.*, t. **33**, p. 242 et 246), qui considère les fuchsines comme les éthers de la rosaniline, alcool tertiaire aromatique amidé, les éléments de ces éthers possédant la propriété d'être aussi mobiles que ceux des sels. Il me semble préférable de voir en elles les véritables sels d'une base organique hydratée, à cause des propriétés basiques que j'ai mises en évidence et de la formation des fuchsines carboniques, qu'il me parait difficile de considérer comme des éthers carboniques, étant donnés les modes de préparation de cette classe spéciale d'éthers.

La fixation de 2 molécules d'ammoniaque que nous avons observée, M. Rabaut et moi, sur les fuchsines et les matières colorantes du même type, s'accorde aussi avec cette manière de les envisager comme de véritables sels, car on sait que l'ammoniaque donne avec certains sels métalliques, le chlorure de zinc en particulier, des combinaison dites *moléculaires* (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **9**, p. 710).

En résumé, les faits nouveaux que j'expose dans cette note, établissent le parallélisme complet entre la série de la rosaniline et de ses dérivés et la série correspondante de la rosaniline sulfonée et viennent prêter leur appui aux formules de constitution que M. Rosenstiehl a proposées pour ces deux classes de corps.

Toutes les propriétés de la fuchsine que j'ai signalées se retrouvent dans les bases du vert malachite et du violet hexaméthylé; toutes celles de la fuchsine acide dans le vert et le violet acides et dans le bleu Nicholson.

De ce travail je tirerai les conclusions suivantes qui rectifient celles de ma précédente note :

1° Les sels alcalins des diamido et triamidotriphénylcarbinols sulfonés sont incolores. Ces corps peuvent être considérés comme des bases organiques hydratées, ainsi du reste que les mêmes corps non sulfonés;

2° Les sels de ces bases, provenant du remplacement de l'hydroxyle par un radical acide, sont colorés.

3° La fuchsine acide est ou peut être, suivant les proportions d'acide chlorhydrique ajouté au sel alcalin incolore, un mélange de $HO\text{-}C\equiv(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$ incolore et de $Cl\text{-}C\equiv(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$ coloré, ou même de ce dernier corps et de $Cl\text{-}C\equiv(C^6H^3.SO^3H.AzH^2)^3$ coloré.

(Laboratoire de M. Schützenberger, au Collège de France).

N° 40. — Insuffisance de la méthode de Kjeldahl pour le dosage de l'azote dans les chloroplatinates; par M. DELÉPINE.

Ayant voulu doser par la méthode de Kjeldahl l'azote du chloroplatinate de triméthylamine obtenue par hydrogénation de l'hexaméthylène-amine, je constatai dans une première opération une erreur par défaut s'élevant à un quart de l'azote prévu, comme le montrent les chiffres suivants :

Matière	0gr,3988
Azote obtenu	0,01557
Azote 0/0	3.88

Le calcul exige 5,15 0/0 d'azote. Comme ce chloroplatinate avait fourni le chiffre théorique de platine, j'attribuai cette erreur à une faute de lecture ou de manipulation et je refis un deuxième essai ; le dosage fut aussi défectueux. Afin de m'assurer si cette erreur était systématique, j'ai préparé exprès du chloroplatinate d'ammoniaque et j'ai dosé la base comme dans un dosage habituel par la méthode Kjeldahl [oxydant : MnO^4K]. Le résultat fut encore erroné.

Matière	0gr,4376
Azote	0,00827
Azote 0/0	1.89

La théorie exige 6,26 0/0. Ici, l'azote obtenu a été plus petit que le tiers du résultat attendu. Quant à la cause de ce fait, elle paraît due à l'action du chlore du chlorure de platine sur l'ammoniaque et sans doute l'amine, dans le cas de la triméthylamine. On sait que le chlorure de platine perd facilement du chlore et que le chlore détruit le chloroplatinate d'ammoniaque selon l'équation :

$$PtCl^6(AzH^4)^2 + 6Cl = PtCl^4 + HCl + Az^2.$$

C'est peut-être à une action de ce genre fournissant du gaz azote qu'il faut attribuer l'erreur constatée. Je ne saurais dire si elle est générale, ne l'ayant pas étendue à d'autres chloroplatinates.

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les cuirs acidés; BALLAND et MALJEAN (*C. R.*, t. **119**, p. 913). — Les peaux se gonflent rapidement dans les jusées additionnées d'acide sulfurique; de plus, cet acide atténue la couleur trop foncée des cuirs tannés aux extraits et leur donne la nuance des premiers choix du commerce. Mais les cuirs ainsi tannés retiennent toujours de l'acide sulfurique qui, avec le temps, désagrège les semelles, attaque les clous et brûle les coutures. Aussi est-il important de reconnaître la présence et la quantité de cet acide. Au point de vue qualitatif, il suffit de faire macérer pendant vingt-quatre heures le cuir coupé en petits morceaux avec un peu d'eau distillée. Le dosage peut se faire ainsi :

On prend 20 grammes de cuir à examiner : on en fait deux parts, de 10 grammes chacune, que l'on coupe en petits morceaux.

L'une est mise dans une capsule et convenablement arrosée avec une solution à 1 0/0 de carbonate de potasse pur; on porte la capsule à l'étuve et, lorsque la dessiccation est complète, on procède à l'incinération, qui dure environ deux heures. Les cendres sont traitées par un léger excès d'acide azotique étendu, puis additionnées d'eau distillée, de façon à avoir, après la filtration et le lavage du filtre, 30 à 40 centimètres cubes de liquide. On précipite à chaud par le chlorure de baryum et on pèse le sulfate de baryte obtenu, après l'avoir recueilli sur un filtre, lavé, séché et calciné.

La deuxième portion est mise en même temps dans une autre capsule et portée directement à l'étuve, sans addition de carbonate de potasse. Lorsque la dessiccation est complète, on note la perte de poids éprouvée, afin d'avoir la proportion d'eau contenue dans le cuir; puis on calcine et opère comme précédemment. Le poids du sulfate de baryte obtenu, retranché du poids trouvé dans le premier cas, permet d'évaluer l'acide sulfurique ajouté et de le rapporter à 100 parties de cuir desséché. P. A.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité élémentaire de chimie (*métalloïdes*); par **M. R. ENGEL.**

Sous ce titre, M. le professeur Engel vient de publier un petit volume destiné aux aspirants aux diverses formes du baccalauréat et aux écoles du gouvernement; mais nous sommes convaincus qu'il sera également répandu dans les laboratoires, car il renferme, exposés avec clarté et précision, les faits les plus intéressants de la chimie moderne.

C'est un ouvrage qui présente les particularités suivantes, qui sont toutes, selon nous, des qualités précieuses :

1° C'est un livre essentiellement didactique, tout à fait propre à l'instruction des élèves;

2° Il renferme l'indication des diverses réactions chimiques réunies dans un chapitre spécial (p. 84). Les doubles décompositions sont définies par l'échange des ions, expression dont l'auteur se sert, parce qu'elle lui paraît utile et distingue les composés salins, susceptibles d'électrolyse, d'avec les autres composés;

3° L'histoire des sels est particulièrement développée; l'action décomposante de l'eau est étudiée en détail;

4° Les réactions de même ordre sont groupées, et les préparations sont présentées comme découlant de règles générales (p. 119 par exemple);

5° Les principales formules sont accompagnées de la réaction thermique. L'auteur adopte un mode spécial d'indications pour les données thermiques dans leur application aux formules;

6° Un tableau synoptique permet d'acquérir rapidement la connaissance des réactions analytiques des acides qui sont souvent demandées par les examinateurs;

7° Enfin, des notes biographiques intéressent le lecteur aux savants qui ont fait les principales découvertes; il est juste que les élèves sachent à qui revient l'honneur de celles qui ont le plus contribué au développemeut de la chimie.

On le voit, par ce trop rapide exposé, le livre de M. R. Engel possède des avantages réels qu'on n'appréciera bien qu'en le lisant. Il fera gagner beaucoup de temps aux commençants par la tendance que l'auteur a de généraliser, et aussi par la clarté de la méthode d'enseignement.

Nous ne croyons pas pouvoir en donner une idée à la fois plus juste et plus avantageuse, qu'en disant que l'ouvrage est digne de celui qui l'a signé.

C. CHABRIÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 6 FÉVRIER 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. ROBIN (Pierre), pharmacien de 1re classe, interne à l'hôpital Beaujon, à Paris ;

M. DE LAIRE, 92, rue Saint-Charles, à Paris ;

M. WINTER (J.), chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 13, rue du Val-de-Grâce, à Paris.

Est nommé membre non résident :

M. le Dr ANTONIO DE GORDON, professeur de physiologie à l'Université de la Havane (ile de Cuba).

Est proposé pour être membre résident :

M. LEQUIN, 94, rue Jouffroy, à Paris, présenté par MM. SCHEURER-KESTNER et FRIEDEL.

Est présenté pour être membre non résident :

M. HERMANN DE PURY, chimiste à la fabrique d'engrais chimiques de MM. Schlœsing frères et Cie, à Marseille, présenté par MM. CHUARD et BÉHAL.

M. DELHOTEL présente un filtre à sable à nettoyage rapide, de son invention, permettant de filtrer sous pression de grandes quantités d'eau bourbeuse avec un appareil de petit volume.

L'encrassement de la surface est combattu par un tourbillonnement produit sur cette surface par le courant d'eau brute arrivant par des ajutages courbes de forme particulière.

En ouvrant un robinet de vidange placé à la partie inférieure du filtre et communiquant avec un tube central surmonté d'un enton-

noir émergeant du sable, le courant d'eau brute n'ayant plus à traverser le filtre devient beaucoup plus rapide que pendant la marche ; la couche supérieure de sable est désagrégée, balayée et débarrassée ainsi des impuretés qui s'élèvent avec le courant et s'échappent par le tube central et finalement par le robinet de vidange.

Le nettoyage de la masse est assuré par un courant inverse efficace, le sable étant soulevé, devenant mobile, et les grains jouant les uns par rapport aux autres dans l'eau de lavage.

Avec ce filtre, on a clarifié à grand débit des eaux chargées de précipités chimiques très fins. Des eaux difficilement filtrables, comme celles de la Loire, sont rendues limpides grâce à un collage produit par le sulfate d'alumine.

L'appareil présenté à la Société comporte un distributeur automatique de réactifs qui fournit à l'eau le sulfate d'alumine nécessaire au collage. On peut remplacer le sulfate d'alumine par d'autres réactifs : carbonate de soude, soude, chlorure de baryum, oxalates alcalins, lorsqu'on se propose d'adoucir des eaux calcaires. On s'est servi également du filtre pour filtrer des eaux chargées de matières organiques, stérilisées par le permanganate de potasse en excès. L'excès d'oxydant est réduit par le charbon de bois, et l'eau est débarrassée du sesquioxyde de manganèse précipité par le filtre à sable.

Les nettoyages du filtre sont plus ou moins espacés, selon l'état d'impureté des eaux, et s'effectuent par une simple manœuvre de robinet.

M. Berlemont présente, au nom de M. Etienne, préparateur à l'Institut agronomique, un nouveau régulateur à mercure pour régler automatiquement la température sans membrane de caoutchouc, jusqu'à 300°, avec un écart maximun de 3 degrés pour les hautes températures et de deux dixièmes de degré pour les températures d'environ 30°.

La Société a reçu :

Un mémoire de M. Julliard, *sur l'acide dioxystéarique et sur la synthèse de l'huile de ricin ;*

Une note de M. A. Colson, *sur les éthers cyanés et nitriles d'alcools.*

Séance du 8 février 1895.

Présidence de M. Maquenne.

Est nommé membre résident :

M. Lequin, 94, rue Jouffroy, à Paris.

Est nommé membre non résident :

M. Hermann de Pury, chimiste à la fabrique d'engrais chimiques de MM. Schlœsing frères et Cie, à Marseille.

Est proposé pour être membre non résident :

M. Vielle, pharmacien de 1re classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax, présenté par MM. Moureu et Desgrez.

M. Hanriot a obtenu, par l'action du chloral sur le xylose et sur l'arabinose en présence d'acide chlorhydrique, des composés correspondant à ceux qu'il avait réalisés précédemment en partant du glucose, mais renfermant en moins un groupe CH.OH. Il décrit également leurs éthers acétiques et benzoïques.

Le prunose de M. Garros lui a fourni un composé qui paraît différent de l'arabinochloral; toutefois, comme il n'a eu à sa disposition que 3 grammes de prunose, il ne lui est pas possible de tirer de conclusion ferme.

La transformation en chloraloses permet de reconnaître aisément des quantités très faibles d'arabinose, même lorsque ce dernier est mélangé au xylose ou au glucose.

M. V. Thomas a trouvé que le bioxyde d'azote bien desséché réagit : 1° à froid sur le chlorure ferrique pour donner un composé se présentant sous la forme d'une poudre brune ayant pour composition $2Fe^2Cl^6.AzO$; 2° à chaud (au-dessus de 40°) en donnant une poudre rouge de composition $2Fe^2Cl^6.AzO$.

Le corps obtenu à froid se transforme en poudre rouge quand on élève la température vers 60° dans une atmosphère de bioxyde d'azote.

Si on fait passer du bioxyde d'azote sur un de ces composés fortement chauffé, le bioxyde réagit comme réducteur, on obtient le chlorure ferreux.

La réaction est la même si on prend, au lieu de ces corps, le chlorure ferrique primitif.

M. Lapicque a recherché quelle est la quantité de fer contenue dans l'urine de l'homme. Il est généralement admis que l'urine en contient des quantités petites, mais appréciables; les recherches sur lesquelles s'appuie cette opinion ont été effectuées par le dosage volumétrique du fer dans les cendres par le permanganate. Mais si on cherche à recueillir le fer en le précipitant à l'état de phosphate en solution acétique et qu'on veuille évaluer colorimétriquement la quantité de fer contenue dans ce précipité, on n'en trouve que des traces.

Les urines de plusieurs hommes sains, de cardiaques, de fébricitants, etc., n'en ont jamais donné, même partant de 500 centimètres cubes, une quantité appréciable.

Si à une urine ainsi examinée, on ajoute une quantité pesée très petite de fer, un milligramme par exemple, et qu'on recommence l'opération, on retrouve de 90 à 95 0/0 de fer ajouté.

M. Maquenne rend compte de recherches qu'il a poursuivies récemment sur la maturation des betteraves et l'accumulation du sucre dans leurs racines; la pression osmotique, mesurée par l'abaissement du point de congélation, est sensiblement la même dans le système aérien et dans le système souterrain; en outre, elle correspond sensiblement dans ce dernier cas à la quantité de sucre qui s'y trouve; donc celui-ci est libre, dans le suc cellulaire, de toute combinaison avec quelque autre principe immédiat, et son accumulation paraît due à une tendance à l'équilibre de pression osmotique entre les feuilles et la racine de la plante.

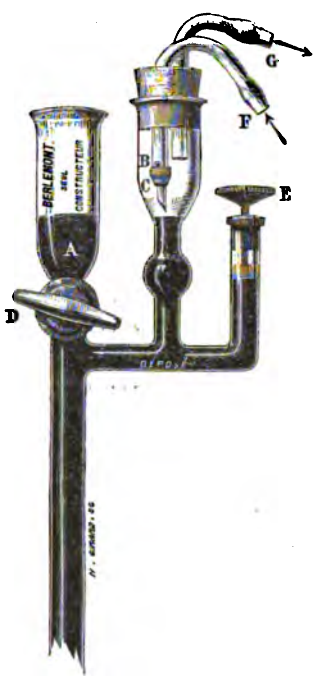
MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 41. — Régulateur de température; par M. BERLEMONT.

J'ai construit, d'après les indications de M. Étienne, préparateur à l'Institut agronomique, un nouveau régulateur. Cet appareil a l'avantage de se régler automatiquement et sans aucune membrane de caoutchouc, ce qui évite le déréglage de l'instrument, le caoutchouc se durcissant à la chaleur finit par ne plus fonctionner.

Ce régulateur permet de régler avec un écart maximum de 3°

dans les hautes températures et peut se construire de toutes dimensions, ce qui permet de l'adapter aux divers modèles d'étuves.



Le fonctionnement en est très simple, rempli de mercure en A, on ferme le robinet D et l'on allume les brûleurs de l'étuve, quand la pointe du tube C est obturée par le mercure, l'on rouvre le robinet D, et lorsque l'on est près d'atteindre la température désirée (10 ou 15° au-dessous), l'on ferme de nouveau le robinet D et l'on termine le réglage à l'aide de la vis E.

Le trou de veilleuse B se règle au moyen de la bague en caoutchouc, on doit laisser passer juste le gaz nécessaire pour éviter au brûleur de s'éteindre.

L'appareil une fois réglé peut fonctionner régulièrement pendant un temps indéterminé, même si l'on éteint l'étuve, il reprend automatiquement la température précédente lorsque l'on rallume.

Il a été construit également un modèle pour les basses températures qui permet de régler vers 35° à 2 dixièmes de 0°, ce modèle peut fonctionner au bain-marie.

N° 42. — Sur quelques dérivés d'addition du perchlorure de fer et du bioxyde d'azote ; par M. V. THOMAS.

M. Besson a signalé l'action du bioxyde d'azote sur le perchlorure de fer légèrement chauffé, mais sans étudier les produits obtenus (1).

Le bioxyde d'azote réagit à froid, mais très lentement, sur le chlorure de fer pour donner une poudre brune parfaitement définie.

Si on élève la température vers 40°, on obtient un corps rouge.

Action à froid. — Du perchlorure de fer bien pur et aussi divisé que possible est mis dans un flacon bien sec. On y fait passer un

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 1, p. 771, 1889.

courant d'acide carbonique pour chasser l'air, on le remplit ensuite d'oxyde nitrique, ces gaz devant être parfaitement secs. L'absorption est très lente, même par une agitation prolongée. On peut s'assurer qu'elle est complète en mettant le flacon en communication avec un manomètre pendant un temps suffisamment long.

En opérant sur 20 grammes de perchlorure de fer sublimé dans un flacon d'environ un litre et en l'agitant environ toutes les demi-heures, je l'ai trouvée complète au bout de trois semaines.

En passant très rapidement la poudre ainsi obtenue dans un tamis très fin, on a trouvé à l'analyse :

Fe	31.63
Cl	60.13
Az	4.02
O	4.22
	100.00

L'oxygène a été calculé par différences.

Cette composition correspond à la formule $Fe^2Cl^6.AzO$. La composition centésimale calculée d'après cette formule est, en effet :

Fe	31.55
Cl	60.00
Az	3.95
O	4.50
	100.00

Action à chaud. — On peut obtenir, en opérant à chaud au-dessus de 40°, vers 60° environ, et en prenant les mêmes précautions que précédemment, un corps rouge de composition suivante :

Fe	32.63
Cl	62.81
Az	2.40
O	2.16
	100.00

La formule $2Fe^2Cl^6.AzO$ correspond à la composition centésimale suivante :

Fe	32.90
Cl	62.70
Az	2.06
O	2.34
	100.00

L'absorption du bioxyde d'azote est moins lente qu'à froid; toutefois, elle nécessite, pour être complète, en se plaçant dans les conditions indiquées, de huit à dix jours.

On peut obtenir plus rapidement ce corps en partant du composé préparé à froid. Il suffit de le chauffer au-dessus de 40° dans une atmosphère de bioxyde d'azote.

Toutefois, si la température devenait trop élevée et si l'on opérait dans un courant de bioxyde d'azote, la réaction serait différente, le gaz jouerait ici le même rôle que l'hydrogène, il se formerait du chlorure de nitrosyle, et le chlorure ferrique serait réduit à l'état de chlorure ferreux qui se sublime. Les réactions seraient les suivantes :

$$2(Fe^2Cl^6.AzO) = 2Fe^2Cl^6.AzO + AzO,$$

$$2Fe^2Cl^6.AzO + n\,AzO = 4FeCl^2 + 4AzOCl + (n - 3)AzO.$$

Cette réaction est celle qui se produit (mais on n'obtient pas dans ce cas les corps intermédiaires) lorsqu'on sublime du chlorure ferrique dans un courant d'oxyde nitrique, et le chlorure ferreux qui en résulte est alors cristallisé en superbes écailles blanches, pouvant être légèrement teintées de rouge, quand la réduction n'est pas complète.

Propriétés. — Ces corps sont très hygrométriques ; au contact de l'eau, ils se décomposent en dégageant le bioxyde qu'ils ont absorbé. Ils sont fusibles sans décomposition en tubes scellés.

Chauffés à l'air libre, ils se transforment en oxyde ferrique.

Je n'ai pu les obtenir cristallisés.

N° 43. — Éthers cyanés et nitriles d'alcools ; par M. Albert COLSON.

En chimie organique, la fonction acide affecte des formes variées : Outre les composés qui renferment le groupe CO^2H, on connaît l'acide picrique, les dérivés nitrés de M. Meyer, l'éther acétylacétique, de Geuther, l'éther cyanoacétique étudié simultanément par MM. Haller et L. Henry, etc. Il y avait donc lieu de penser que le tétracyanure xylénique $C^6H^4(CHCy^2)^2$ devait se comporter comme un acide bibasique. Pour préparer ce nouveau type de corps, j'avais essayé de faire réagir en vase clos au soleil, le chlorure de cyanogène sur du paraxylène dilué dans de l'éther sec. Le résultat de cette opération ne fut pas celui que j'attendais. Au bout de plusieurs semaines, il se fit dans le ballon un dépôt

cristallisé et une grande production d'acide carbonique. Le dépôt analysé était simplement du chlorhydrate d'ammoniaque. Sa formation et celle du gaz carbonique s'expliquent par l'équation suivante :

$$CAzCl + 2H^2O = AzH^4Cl + CO^2.$$

Quant à l'éther, il renfermait de l'acide chlorhydrique, du xylène inaltéré et un composé qui distillait dans le vide entre 80° et 100°, se condensait à l'état cristallin dans le réfrigérant. Ce solide, à saveur fraîche, excessivement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fondait à 48°. Il contenait de l'azote, mais pas de chlore, et sa composition le rapprochait d'un composé de l'éther plutôt que d'un dérivé xylénique.

J'ai donc recommencé l'expérience, en exposant au soleil un mélange d'éther lavé et de chlorure de cyanogène. J'ai retrouvé le dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque, la pression de gaz carbonique, mêlé parfois d'un peu d'oxyde de carbone, et les cristaux fusibles à 48°. Ceux-ci ont le point de fusion de l'uréthane et en ont également la composition

Analyse.

		Uréthane.
C 0/0	40.90	40.45
H 0/0	8.50	7.85
Az 0/0	16.03	15.73

L'uréthane est un produit constant de la réaction du chlorure de cyanogène sur l'éther ; je l'ai constaté en chauffant à 100° ces deux corps, même secs.

M. Armand Gauthier a déjà signalé la formation d'uréthane au contact de l'éther et du chlorure de cyanogène, aussi n'insisterai-je pas davantage sur cette réaction.

J'ai pensé que la présence dans l'éther d'une forte proportion d'acide chlorhydrique était due à la formation de produits substitués. Pour isoler ces corps, j'ai prolongé, pendant plusieurs mois, l'exposition à la lumière du mélange éthéré, prenant soin d'ouvrir les ballons de temps en temps pour diminuer la pression de l'acide carbonique. L'éther ayant été distillé lentement, j'ai obtenu, vers 80°, dans le vide, un liquide mobile, éthéré, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Ce liquide, séché sur du carbonate de potasse et redistillé à la pression ordinaire, passe à 129-130°. Son odeur est éthérée, sa saveur brûlante comme celle de l'alcool ; il est miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther, au benzène ; il se sépare de l'eau par addition

de carbonate de potasse ; sa densité à 12° est 0,87 ; sa composition est celle du nitrile éthyllactique

$$CH^3\text{-}CH<^{OC^2H^5}_{CAz}.$$

	Trouvé.	Théorie.
C 0/0	59.50	60.60
H 0/0	9.09	9.09
Az 0/0	13.94	14.14

Ce composé paraît renfermer une trace d'eau ou d'amide, aussi sa densité de vapeur, prise par la méthode de Meyer, dans l'aniline, correspond-elle à un poids moléculaire un peu faible : 94 au lieu de 99.

En opérant pendant l'été (mars-octobre), j'ai trouvé un produit semblable au précédent, mais très peu soluble dans l'eau. J'ai traité 1lit,5 d'éther, additionné de 100 grammes environ de chlorure de cyanogène, et ce mélange a été renfermé dans six ballons résistants. Dans ces conditions, j'ai recueilli 55 grammes d'un liquide distillant exactement à 131°, sous la pression 765 millimètres. Ce liquide renferme

C 0/0	60.00
H 0/0	9.27
Az 0/0	14.10

Son poids moléculaire, pris dans l'aniline, est 105.

Il est donc isomère du composé solide, et cette isomérie semble être de nature physique. En effet, l'éther cyané insoluble possède aussi une saveur alcoolique, une odeur éthérée ; il est miscible à l'alcool, à l'éther ; sa température d'ébullition est très proche de celle du nitrile solide ; sa densité à 12° est 0,8824.

De plus, au point de vue chimique, ces deux corps sont très stables. Chauffés avec de la potasse en fusion, ils dégagent l'un et l'autre de l'ammoniaque, sans former de cyanure.

Leur mode de formation les rattache à l'acide lactique et non pas à l'acide hydracrylique, car l'attaque de l'éther par le chlore donne le produit $CH^3CHClOC^2H^5$. D'autre part, leur point d'ébullition est inférieur à celui du corps $CAzCH^2OC^2H^5$ découvert par M. Henry. Or, ce cyanure bout à 135° ; le dérivé hydracrylique, qui est son homologue normal supérieur, doit donc bouillir notablement au-dessus de 135° ; M. L. Henry, qui a également isolé ce corps, lui attribue pour point d'ébullition 172°.

Enfin, l'éther cyané insoluble, traité par l'eau à 180°, donne des cristaux fusibles à 63°, comme l'éther de l'amide lactique de Wurtz. Ces cristaux contiennent 12,5 0/0 d'azote, ce qui est sensiblement la teneur de l'amide de Wurtz.

L'éther cyané soluble semble être un produit de transition, car, chauffé en solution éthérée à 100°, avec de l'acide chlorhydrique, il se transforme en produits insolubles dans l'eau.

Je m'occupe de reproduire cet éther soluble, le froid paraissant favorable à sa formation.

Ni l'un ni l'autre de ces corps ne paraît vénéneux.

Ces éthers cyanés répondent à la formule

$$CH^3CH{<}{}^{OC^2H^5}_{CAz}.$$

Ils résistent à l'action de la chaleur, de l'eau bouillante, même alcaline. Il faut faire agir sur eux la potasse en fusion pour les décomposer; ils laissent alors dégager de l'ammoniaque, sans formation d'acide cyanhydrique ou de cyanure.

Il en est autrement du nitrile lactique $CH^3.CH{<}{}^{OH}_{CAz}$, découvert, ainsi que ses homologues, par MM. Armand Gautier et Simpson. Tous ces corps, sous l'influence de la potasse, de l'eau, même d'une simple élévation de température, se scindent en aldéhydes et en acide prussique. D'autre part, ils se forment par le contact prolongé des aldéhydes avec l'acide prussique

$$CH^3\text{-}\underset{H}{CO} + CAz\mathbf{H} = CH^3\text{-}\underset{H}{C}(O\mathbf{H}).CAz.$$

Les composés de MM. Gauthier et Simpson se comportent donc comme des combinaisons moléculaires, et diffèrent des nitriles en ce que, au contact de l'eau, ils perdent le groupement CAz à l'état d'acide prussique, tandis que le propre des nitriles est de fixer de l'eau sur ce groupe CAz, inhérent à la molécule.

Je me suis demandé si, en enlevant l'atome d'hydrogène **H** provenant de l'acide prussique générateur, la molécule de cyanal (1) perdrait sa tendance à dégager de l'acide cyanhydrique et si je rentrerais dans le type stable $CH^3CH{<}{}^{OR}_{CAz}$, mentionné au début de cette note et qui, lui, possède la propriété des nitriles.

(1) J'appelle cyanal les nitriles de MM. Armand Gautier et Simpson. Ce nom rappelant l'origine de ces composés (acides cyanhydrique et aldéhydes).

Acétate de cyanal $CH^3CH<^{C^2H^3O^2}_{CAz}$. — Appliquant la méthode habituelle, j'ai soumis le cyanal à l'action du chlorure d'acétyle

$$CH^3CH<^{OH}_{CAz} + C^2H^3OCl = CH^3CH<^{C^2H^3O^2}_{CAz} + HCl.$$

Après avoir chassé l'excès de chlorure, lavé à l'eau alcaline le résidu, séché sur du carbonate de potasse et distillé la matière huileuse qui surnageait l'eau alcaline, j'ai obtenu un liquide bouillant à 167°, sous la pression 750. Ce corps, par son analyse et sa densité de vapeur, répond à la composition de l'acétate de cyanal. M. P. Henry, qui a déjà décrit ce composé (1), lui attribue pour point d'ébullition 175°. Il résulte de ses recherches que sa densité de vapeur, prise à 100°, sous pression réduite, est normale. J'ai trouvé le même résultat en opérant par la méthode de Meyer, dans l'aniline. Cet acétate n'est donc plus une combinaison moléculaire, mais il a tous les caractères d'une molécule chimique.

J'en ai fait l'étude au point de vue spécial qui me préoccupait.

Son point d'ébullition, pris dans un ballon à double enveloppe, est 169° (non corrigé) à la pression 760. Sa densité liquide est 1,052 à 0° et 1,032 à 14°. L'acétate de cyanal est soluble dans vingt-cinq fois son poids d'eau, et la solution ne précipite pas par l'azotate d'argent, même à la longue. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, etc.

Ce corps, malgré sa constitution, n'a pas les caractères habituels des nitriles, ni des alcools secondaires.

En effet, il se saponifie par l'eau plus lentement qu'un acétate d'alcool primaire.

Comparons, en effet, une dissolution contenant 4gr,5 d'acétate de cyanal dans 200 centimètres cubes d'eau, avec une solution d'acétate d'éthyle renfermant par litre le même poids d'acide acétique. A la température de 33-35°, on trouve comme acidité (mesurée avec une liqueur de potasse au 1/10e de molécule) sur 100 centimètres cubes

	Cyanal.	Éther acétique.
	cc	cc
Au bout de trois jours	3,5	5,8
— de dix-sept jours	28,0	40,0

L'addition d'une solution alcaline renverse les résultats en activant considérablement la saponification du composé cyanalique.

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. 18, p. 702, 1889.

Si l'on opère à chaud, vers 140°, les résultats sont tout à fait remarquables. Au bout de trois heures de chauffe, l'acétate de cyanal est loin d'être entièrement saponifié. Il y a plus : à chaque molécule d'acide acétique mise en liberté correspond sensiblement la formation d'une molécule d'acide prussique et l'eau renferme de l'aldéhyde, de sorte que, dans ces conditions, la molécule d'acétate cyanalique éprouve une triple scission qui régénère tous ses éléments constituants, de même que, sous l'action de l'eau, un éther composé régénère ses deux éléments constituants, alcool et acide

$$CH^3CH{<}^{C^2H^3O^2}_{CAz} + H^2O = CH^3CHO + C^2H^4O^2 + HCAz.$$

Cette propriété se rencontre dans les éthers des cyanals supérieurs ; elle caractérise donc ce genre de composés.

On peut la mettre en évidence par des expériences quantitatives et qualitatives : quantitativement, en ajoutant 1gr,1 d'acétate d'argent à une solution d'acétate de cyanal (1gr,7 dans 50cc d'eau). On trouve, après quatre heures de chauffe à 140°, une acidité correspondant à 13gr,6 de potasse à 1 molécule par litre, c'est-à-dire sensiblement le double de l'acide acétique renfermé dans l'acétate d'argent. Qualitativement, l'addition d'acétate de cyanal à une solution ammoniacale d'azotate d'argent, additionnée de potasse, donne immédiatement, à froid, un dépôt adhérent d'argent métallique.

Une solution aqueuse d'acétate de cyanal, additionnée d'une trace de phosphate d'ammoniaque et de potasse et ensemencée de pénicillium n'accuse aucun trouble à 12° au bout d'un mois et demi.

Le gaz chlorhydrique sec donne, avec l'acétate de cyanal, un corps cristallisé, sur lequel je reviendrai.

Propionate de cyanal $CH^3CH{<}^{C^3H^5O^2}_{CAz}$. — Il s'obtient aisément en traitant le cyanal par le chlorure de propionyle. La réaction est très vive. Débarrassé de l'excès de chlorure, lavé, séché et distillé, ce corps se présente sous l'aspect d'un liquide bouillant à 181-182°, sous la pression 760. Sa densité à 0° est 1,022, à 18°, elle est 1,004 ; sa saveur est sucrée ; il se dissout dans trente fois son poids d'eau.

Analyse.

	Trouvé.	Théorie.
C 0/0	56.18	56.70
H 0/0	7.10	7.08
Az 0/0	10.73	11.03

Poids moléculaire. — En opérant par la méthode de Meyer, dans le benzoate d'éthyle, 0gr,202 de matière dégagent 36cc,4 d'air à 10° et à la pression 762 millimètres, ce qui correspond à un poids moléculaire égal à 128,5 (théorie 127).

Au point de vue chimique, le propionate de cyanal possède les mêmes propriétés que son homologue ci-dessus décrit ; par l'eau bouillante, il se scinde en ses éléments constituants : aldéhyde, acide propionique et acide prussique ; au contact d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent, il argente le verre.

Acétate de propylcyanal $C^2H^5CH<{C^2H^3O^2 \atop CAz}$. — MM. Armand Gautier et Simpson ont préparé le propylcyanal en laissant en contact l'aldéhyde propionique et l'acide cyanhydrique sec ; c'est un corps tout à fait instable.

J'ai répété cette préparation et, dans le mélange obtenu, j'ai ajouté un excès de chlorure d'acétyle, en refroidissant le récipient. La réaction est très vive, et le composé obtenu est mêlé de carbylamine, si l'on en juge à l'odeur.

La réaction est plus facile et plus nette si, dans 120 centimètres cubes de chlorure d'acétyle fortement refroidi, on fait tomber lentement, à l'aide d'un entonnoir à brome, en agitant sans cesse, 90 grammes de propylcyanal. On laisse la masse s'échauffer lentement, on distille l'excès de chlorure d'acétyle et, dans le vide, vers 100°, on obtient un liquide qui, redistillé sous la pression 764, passe à 183°. C'est l'acétate de propylcyanal. Sa densité à 0° est 1,019 ; à 12°,5, elle est 1,006. Il est très peu soluble dans l'eau et se décompose en ses éléments constituants, sous l'influence des alcalis.

En voici l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Matière	300mgr	
Az 0/0	11.00	11.03

	Trouvé.	Théorie.
Matière	391mgr	
C 0/0	56.75	56.70
H 0/0	6.82	7.08

La détermination du poids moléculaire par la méthode de Meyer, dans le benzoate d'éthyle, a donné pour résultat 128 (théorie 127) : matière, 0gr,2015 ; gaz recueilli, 35cc,6 ; température, 8°,5 ; pression, 747 millimètres.

N° 44. — Sur l'acide dioxystéarique naturel ; par M. Paul JUILLARD.

L'huile de ricin est saponifiée facilement par la soude caustique en glycérine et en acides gras ; ceux-ci renferment indépendamment de l'acide ricinique et de l'acide stéarique déjà signalés, un acide nouveau, caractéristique : l'acide dioxystéarique $C^{18}H^{36}O^4$, isomère de l'acide que j'ai trouvé dans les huiles pour rouge, fusible à 66-68° (1).

Voici comment je l'ai isolé ; l'acide ricinique brut est abandonné dans un local frais dont la température ne dépasse pas + 12° ; il se trouble bientôt et laisse déposer un magma blanc, cristallin qu'on recueille au bout de quelques jours sur des poches en toile ; lorsqu'il est égoutté, on le met en pains qu'on exprime avec force mais lentement à l'aide de poids de fer ajoutés progressivement. En faisant cristalliser alors la masse dure dans l'alcool, à deux ou trois reprises, on obtient des paillettes fusibles de + 65 à 130° constituées par un mélange d'acide dioxystéarique et d'acide stéarique. On élimine aisément ce dernier par des lavages répétées au toluène chaud, puis on achève de purifier l'acide dioxystéarique par cristallisation dans l'alcool bouillant. Le rendement en acide pur ne dépasse pas 1 0/0 de l'huile de ricin ; j'ai pu, néanmoins, grâce aux traitements industriels spéciaux auxquels je soumets l'huile de ricin, en préparer plus d'un kilogramme.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
C 0/0	68.40	68.35
H 0/0	11.51	11.39

poids moléculaire :

Cryoscopie dans le phénol......	307	316

L'acide dioxystéarique est insoluble dans l'éther, la ligroïne, le benzène, peu soluble dans le toluène froid, davantage à chaud, soluble dans l'alcool et l'acide acétique bouillants, peu à froid. Il fond à 141-143°. C'est un acide saturé, de la série $C^nH^{2n}O^4$; introduit dans liqueur d'iode alcoolique et de bichlorure de mercure, il n'absorbe point d'iode. Il dérive de l'acide stéarique ; traité par l'acide iodhydrique, l'eau et le phosphore amorphe à 180°, en tube

(1) *Bull. Soc. chim.*, p. 283, 1894.

scellé, puis par le zinc et l'acide acétique, il se transforme en acide stéarique caractérisé par ses propriétés, son point de fusion 69°, son éther méthylique fusible à 39°.

L'acide dioxystéarique est monobasique ; titré avec la potasse normale, il absorbe 1 molécule de base.

	Trouvé.	Calculé.
KOH 0/0	17.70	17.71

Les sels alcalins sont peu solubles dans l'eau surtout en présence d'un excès de base. Le sel de sodium cristallise en fines aiguilles groupées en mamelons. Séché à 120° puis calciné, il fournit en sodium :

	Trouvé.	Calculé.
Na 0/0	6.88	6.80

Il répond à la formule $C^{18}H^{35}O^{4}Na$.

Le sel de potassium cristallise aussi :

Le sel de baryum, qui s'obtient par double décomposition, est insoluble dans l'eau et l'alcool.

Il forme des éthers avec les alcools; on prépare l'éther méthylique en faisant bouillir pendant une heure l'acide dioxystéarique avec 10 fois son poids d'alcool méthylique et 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique. Cet éther cristallise en paillettes, fusibles à 106-108° ; il est assez soluble dans l'alcool.

L'éther éthylique obtenu de la même manière au moyen de l'alcool éthylique cristallise en paillettes fusibles à 104-106°.

L'acide dioxystéarique renferme deux hydroxyles de caractère alcoolique ce qui le rend susceptible de se condenser ; suivant les conditions de traitement, il se forme deux catégories de produits distincts :

1° En le chauffant à 220° pendant huit heures, dans un courant d'acide carbonique sec, on obtient une huile visqueuse, soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool, de très faible acidité, de poids moléculaire élevé, 1221. Le poids moléculaire de 4 molécules d'acide condensées avec départ de 3 molécules d'eau serait de 1210.

Bouilli avec de la potasse alcoolique, ce produit repasse intégralement à l'état d'acide dioxystéarique ; il appartient donc à la série des acides poly- dioxystéariques analogues aux acides polyriciniques monobasiques (ricinoriciniques).

2° Soumis pendant six heures à l'action de l'acide chlorhydrique concentré à 180°, en tubes scellés, il se transforme en une huile soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le toluène. Titrée

avec la potasse normale, cette huile absorbe 10,26 0/0 de KOH en donnant une solution aqueuse limpide ; son poids moléculaire, déterminé dans le phénol, est 507. Saponifiée par la potasse alcoolique bouillante et additionnée ensuite d'acide chlorhydrique dilué, elle fournit une bouillie cristalline de poids moléculaire 491, fort voisin de l'huile primitive et dont on peut retirer des cristaux fusibles vers 50-55°. Comme le titre alcalimétrique du produit de la saponification alcaline baisse notablement par simple dessiccation à 110°, il est probable qu'on a affaire surtout à de l'acide di- dioxystéarique bibasique

$$O<\begin{matrix}C^{17}H^{33}.OHCO^2H \\ C^{17}H^{33}.OHCO^2H\end{matrix},$$

qui passe facilement à l'état d'acide lactonique monobasique. Ce dernier constituerait le principal produit de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide dioxystéarique.

Cette transformation d'un alcool en éther proprement dit, provoquée par l'acide chlorhydrique, n'a pas été signalée jusqu'à présent. Elle est plus caractéristique encore avec l'acide ricinique qui, à 160-180°, se transforme totalement en éther ricinique ou acide diricinique bibasique.

$$O<\begin{matrix}C^{17}H^{32}CO^2H \\ C^{17}H^{32}CO^2H\end{matrix}.$$

Le chlorure de zinc anhydre réagit sur l'acide dioxystéarique comme l'acide chlorhydrique sous pression ; il convient, dans ce cas d'opérer au sein du toluène bouillant.

Tandis que l'acide chlorhydrique transforme à froid l'acide ricinique en acides polyriciniques monobasiques (acides ricino-riciniques), il ne réagit pas sur l'acide dioxystéarique sec ou en suspension dans le toluène.

N° 45. — Sur la triricinoléine ; ses éthers, sa synthèse *(huile de ricin artificielle)* ; par M. Paul JUILLARD.

La triricinoléine, grâce aux 3 hydroxyles alcooliques qu'elle renferme, se déshydrate dans des conditions déterminées pour donner naissance à des éthers ; théoriquement, le nombre en est illimité puisque la réaction pourrait avoir lieu entre une, deux ou une infinité de molécules, mais, en réalité, il est assez réduit car une ou deux molécules seulement entrent en jeu.

D'une molécule dérive, par perte d'une molécule d'eau, l'éther suivant :

$$(1) \qquad \left.\begin{array}{l} \mathrm{OH.C^{17}H^{32}CO^2} \\ \mathrm{O}\!<\!\begin{array}{l}\mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\\ \mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\end{array}\end{array}\right\} \mathrm{C^3H^5}.$$

De deux molécules dérivent les 3 éthers suivants par perte successive d'une, deux et trois molécules d'eau :

$$(2) \qquad \left.\begin{array}{l} \mathrm{2(OH.C^{17}H^{32}CO^2)} \\ \mathrm{O}\!<\!\begin{array}{l}\mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\\ \mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\end{array} \\ \mathrm{2(OH.C^{17}H^{32}CO^2)}\end{array}\right\} \mathrm{(C^3H^5)^2}.$$

$$(3) \qquad \left.\begin{array}{l} \mathrm{O}\!<\!\begin{array}{l}\mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\\ \mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\end{array} \\ \mathrm{O}\!<\!\begin{array}{l}\mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\\ \mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\end{array} \\ \mathrm{2(OH.C^{17}H^{32}CO^2)}\end{array}\right\} \mathrm{(C^3H^5)^2}.$$

$$(4) \qquad 3\left(\mathrm{O}\!<\!\begin{array}{l}\mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\\ \mathrm{C^{17}H^{32}CO^2}\end{array}\right) \mathrm{(C^3H^5)^2}.$$

Tous ces éthers diffèrent de la triricinoléine par leur faible solubilité dans l'alcool méthylique et éthylique à 94 0/0 ; les uns sont solubles dans l'acide acétique cristallisable, l'éther de pétrole et l'alcool absolu, les autres y sont insolubles. Ces propriétés, jointes aux résultats fournis par l'examen cryoscopique de chaque éther ou de ses produits de saponification par la potasse caustique en solution alcoolique, ont permis de les isoler, puis de les caractériser. L'analyse élémentaire serait à elle seule insuffisante vu que ces corps possèdent une teneur en carbone et en hydrogène identique ou voisine ; de plus, la triricinoléine qui sert à les obtenir ne pouvant être isolée à l'état de pureté parfaite, provoque à l'analyse des écarts allant pour le carbone jusqu'à 1 0/0 du résultat prévu par la théorie ; c'est même cette difficulté d'avoir des substances chimiquement pures comme point de départ et l'impossibilité de purifier les corps obtenus complètement qui complique si singulièrement les recherches sur cette catégorie de substances.

Quoi qu'il en soit, voici, après un grand nombre d'expériences, celles qui m'ont donné les résultats les plus concluants :

1° On fait bouillir 40 grammes d'huile de ricin dissous dans 120 grammes de toluène ; au bout de deux heures environ, on décante la couche légère qui surnage, on la lave avec de l'acide chlorhydrique dilué puis, à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. On élimine le toluène et on reprend l'huile qui reste par l'acide acétique qui la dissout en majeure partie. La dissolution acétique

additionnée d'eau abandonne une huile qu'on lave, sèche et traite par l'éther de pétrole léger en grand excès ; elle s'y dissout sauf un faible résidu huileux. On chasse l'éther de pétrole par distillation menagée à la vapeur d'eau ; l'huile obtenue est lavée plusieurs fois à l'alcool méthylique ; la portion insoluble desséchée finalement se présente sous la forme d'un liquide épais, soluble en toutes proportions dans l'acide acétique, l'éther de pétrole, peu soluble dans l'alcool méthylique, saponifiable par la potasse en glycérine, acide ricinique et diricinique bibasique.

Par l'analyse et l'ensemble de ses propriétés, elle répond à la formule :

$$\left.\begin{array}{r} OH.C^{17}H^{32}CO^2 \\ O<\begin{matrix}C^{17}H^{32}CO^2 \\ C^{17}H^{32}CO^2\end{matrix} \end{array}\right\} C^3H^5$$

Son poids moléculaire détérminé dans l'acide acétique est : trouvé, 975 ; calculé, 914. Celui des acides gras obtenus en la saponifiant avec la potasse est : trouvé, 456 ; calculé, 438. 438 est le poids moléculaire d'une molécule d'acide ricinique mélangée avec une molécule d'acide ricinique bibasique.

La théorie fait prévoir l'existence de deux isomères ayant la formule de l'éther précédent ; le corps qui vient d'être décrit est donc probablement un mélange de ces deux corps.

2° L'éther

$$\left.\begin{array}{r} 2(OH.C^{17}H^{32}CO^2) \\ O<\begin{matrix}C^{17}H^{32}CO^2 \\ C^{17}H^{32}CO^2\end{matrix} \\ 2(OH.C^{17}H^{32}CO^2) \end{array}\right\} (C^3H^5)^2,$$

s'obtient en soumettant l'huile précipitée dans la préparation précédente par l'addition d'éther de pétrole à plusieurs lavages à l'alcool méthylique qui s'empare de la triricinoléine non transformée. L'huile insoluble est lavée encore à la ligroïne et séchée. C'est une huile épaisse qui, par sa solubilité en toutes proportions dans l'acide acétique et sa faible solubilité dans l'éther de pétrole rappelle la triricinoléine,mais en diffère par son peu de solubilité dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique à 95°.

Cryoscopée dans l'acide acétique, elle donne : trouvé, 1765 ; calculé, 1846. Elle est saponifiée par la potasse caustique en glycérine et en acides gras ; le poids moléculaire de ces derniers cryoscopés dans le phénol est 386. Le calcul exige 354 pour un mélange formé de 4 molécules d'acide ricinique et de 1 molécule d'acide diricinique bibasique.

D'après la théorie, il y a trois cas d'isomérie possible pour un éther de cette formule.

3° Les éthers

$$\left.\begin{matrix} 2(OH.C^{17}H^{32}CO^2) \\ 2\left(O<\begin{matrix}C^{17}H^{32}CO^2\\C^{17}H^{32}CO^2\end{matrix}\right)\end{matrix}\right\}(C^3H^5)^2 \quad \text{et} \quad 3\left(O<\begin{matrix}C^{17}H^{32}CO^2\\C^{17}H^{32}CO^2\end{matrix}\right)(C^3H^5)^2,$$

prennent simultanément naissance lorsqu'on fait bouillir pendant dix heures avec 20 grammes de chlorure de zinc, 20 grammes d'huile de ricin dissous dans 100 grammes de toluène. Le produit de la réaction est lavé avec de l'acide chlorhydrique dilué puis avec de l'eau ; après l'avoir privé du toluène par évaporation qu'il renferme, on le reprend avec une petite quantité d'éther.

La dissolution éthérée additionnée d'acide acétique cristallisable abandonne en abondance une huile qu'on recueille, lave à l'alcool et dessèche. Elle constitue alors un liquide épais, brunâtre, soluble en toutes proportions dans la ligroïne et l'éther, à peu près insoluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique et l'acide acétique.

Son poids moléculaire déterminé dans le phénol est 1805. La potasse alcoolique bouillante la saponifie en glycérine et en un mélange d'acide ricinique et d'acide diricinique, celui-ci de beaucoup plus abondant ; le poids moléculaire de ce mélange déterminé dans le phénol est 500.

Le poids moléculaire du premier éther est 1828 ; celui du deuxième est 1810. Un mélange à parties égales de ces deux a un poids moléculaire de 1819, et le poids moléculaire de l'acide ricinique et diricinique bibasique résultant de leur saponification est 498.

On voit que les chiffres obtenus sont voisins de ceux exigés par le calcul. Quant à l'identité de l'acide diricinique, elle est facilement établie par sa facile transformation en éther méthylique caractéristique par sa faible solubilité dans les alcools méthylique et éthylique. Je me suis assuré, de plus, par l'analyse et la détermination du titre d'iode dans la liqueur iodomercurique alcoolique que la déshydratation sous l'influence du chlorure de zinc a lieu entre deux molécules riciniques et non par déshydratation interne ; on aurait affaire dans ce dernier cas à un acide à 4 atomicités libres ; or, tous les corps obtenus absorbent la même quantité d'iode que l'acide ricinique ou l'huile de ricin.

Il est à remarquer que tous ces éthers semblent combinés au chlorure de zinc dans la solution toluénique où ils ont pris naissance ; cette combinaison se décompose facilement sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué tiède.

Synthèse de la triricinoléine (huile de ricin artificielle). — Cette synthèse a été réalisée en chauffant l'acide ricinique avec la gly-

cérine ; pour réussir, il ne faut pas s'écarter de limites de température assez rigoureuses ; si l'on opère, en effet, comme M. Berthelot dans ses synthèses des glycérides dérivés de l'acide oléique, palmitique et stéarique (formation de la trioléine, tripalmitine et tristéarine) on n'obtient que de mauvais résultats, d'autres corps se formant en abondance. J'ai procédé de la manière suivante : Un ballon de verre contenant 200 grammes d'acide ricinique pur et 42 grammes de glycérine desséchée est chauffé à 120° puis plongé dans un bain d'huile porté préalablement à la température de 230° ; on détermine une agitation continue au sein du liquide de manière que la glycérine reste intimement mélangée à l'acide gras ; au bout de six heures, on retire le produit de la réaction, on le laisse refroidir, on le lave à l'eau distillée qui enlève l'excès de glycérine puis à la ligroïne. L'huile lavée est insoluble dans le carbonate de soude ; desséchée à 100°, elle se présente sous la forme d'un liquide brunâtre, décoloré en partie par le noir animal, soluble en toutes proportions dans l'acide acétique cristallisable, l'alcool méthylique et éthylique à 95 0/0, fort peu soluble dans l'éther de pétrole ; elle possède ainsi les propriétés de l'huile de ricin et, de fait, à l'analyse, elle se montre constituée en majeure partie de triricinoléine, 2 molécules sur 3 ; l'autre molécule est de la diricinoléine. Son poids moléculaire déterminé dans l'acide acétique par la méthode de Raoult est 836 ; le calcul exige 838. Elle est saponifiée presque instantanément à la température ordinaire par la potasse caustique alcoolique en léger excès ; on recueille 91 0/0 d'acide gras et 11.40 0/0 de glycérine. La triricinoléine donne 9,8 0/0 de glycérine ; la diricinoléine 14,11 0/0. L'acide gras obtenu offre toutes les propriétés de l'acide ricinique originel, en particulier la même insolubilité dans l'éther de pétrole et le même titre alcalimétrique.

	Trouvé.	Calculé.
Soude caustique 0/0............	13.33	13.42

Comme la saponification a été effectuée à froid et que, à la température ordinaire, les acides polyriciniques ne sont pas décomposés par les alcalis on peut en conclure que le glycéride obtenu par le procédé qui vient d'être décrit ne renferme pas de ces acides à l'état de combinaison. La triricinoléine synthétique se fige peu à peu à la température de + 10° environ en une masse formée de cristaux grenus ; ceux-ci étant abondants, il est probable que cette propriété lui appartient en propre et non à la diricinoléine ; la vérification en est désirable d'autant plus que ce serait le seul moyen d'obtenir de la triricinoléine pure. On pourra déterminer au moyen

de la triricinoléine synthétique si l'huile de ricin doit ses propriétés laxatives à ce glycéride ou bien à une autre substance non encore isolée.

J'ai dit plus haut qu'en se plaçant dans les conditions indiquées par M. Berthelot dans ses recherches classiques sur les corps gras pour obtenir la mono-di et tripalmitine, on obtient avec l'acide ricinique des produits tout autres que la triricinoléine. Si l'on chauffe, par exemple, au bain d'huile à 170-180°, pendant six heures, la glycérine et l'acide ricinique, on obtient surtout les éthers polyriciniques de la mono et diricinoléine. Cette série d'éthers dont le plus simple a pour formule.

$$\left.\begin{matrix} OH.C^{17}H^{32}CO^2C^{17}H^{32}CO^2 \\ OH.C^{17}H^{32}CO^2 \end{matrix}\right\} C^3H^5.OH,$$

et est un isomère de la triricinoléine se distinguent tous de cette dernière par leur solubilité imparfaite, presque nulle pour les éthers à poids moléculaire élevé, dans l'alcool méthylique et éthylique, les plus simples, en particulier l'isomère de la triricinoléine, la rappellent par leur insolubilité dans la ligroïne légère et leur solubilité dans l'acide acétique cristallisable ; les plus compliqués sont solubles dans la ligroïne.

Les mêmes éthers prennent naissance lorsqu'on chauffe à 180° pendant huit à dix heures 1 molécule de triricinoléine (huile de ricin) avec 1, 2 ou plusieurs molécules d'acide ricinique ; dans le premier cas, c'est-à-dire quand la réaction a lieu entre 1 molécule de chacune des deux substances, on obtient un produit composé d'une partie soluble dans les alcalis dilués ayant les propriétés de l'acide ricinique et d'une autre partie plus abondante, imparfaitement soluble dans l'alcool méthylique, l'alcool dilué, soluble en toutes proportions dans l'acide acétique et l'alcool absolu. Dans le deuxième cas (1 molécule de triricinoléine et 2 molécules d'acide ricinique) l'éther obtenu a la même solubilité à peu près dans les dissolvants que l'éther précédent ; quant au poids de l'acide ricinique libre retrouvé dans le produit de la réaction, il s'élève au quart de l'acide primitif. Enfin dans une troisième expérience où on a fait intervenir 3 molécules de tiricinoléine et 1 molécule d'acide ricinique, le poids de l'acide gras libre, isolé après la réaction, était réduit des deux tiers et l'éther obtenu était soluble en toutes proportions dans la ligroïne, l'acide acétique et l'alcool absolu, presque insoluble dans l'alcool méthylique et éthylique ordinaire.

La présence de l'acide ricinique pur au sein d'un liquide placé longtemps dans les conditions de température propres à la formation des acides polyriciniques s'explique par son état de dilution et son mode de formation progressive aux dépens de la triricinoléine.

L'isomère de la triricinoléine prend ainsi naissance en deux phases :

1° $$OH.C^{17}H^{32}CO^{2}H + 3(OH.C^{17}H^{32}CO^{2})C^{3}H^{5} = \left.\begin{array}{r} 2(OHC^{17}H^{32}CO^{2}) \\ OH.C^{17}H^{32}CO^{2}C^{17}H^{32}CO^{2} \end{array}\right\} C^{3}H^{5} + H^{2}O.$$

2° La vapeur d'eau surchauffée saponifie immédiatement la ricinoricinoléine au fur et à mesure de sa formation et met en liberté la ricinodiricinoléine.

On remarque que l'acide ricinique réagit à chaud comme l'acide sulfurique concentré froid sur la triricinoléine ; ainsi que l'ont établi mes recherches il se forme l'acide diricinoléinesulfurique :

$$\left.\begin{array}{r} OH.SO^{2}.O.C^{17}H^{32}CO^{2} \\ OH.C^{17}H^{32}CO^{2} \end{array}\right\} C^{3}H^{5}.OH.$$

Cette interprétation est corroborée par la formation, dans la première expérience, d'un corps bien différent de la triricinoléine, alors que l'acide ricinique libre, isolé après réaction, représente au moins la moitié de celui mis en œuvre.

L'existence des éthers polyriciniques démontre définitivement celle des acides polyriciniques proprement dits ; on pouvait admettre, en effet, comme je l'ai déjà dit, que ces acides ne fussent en réalité que de l'anhydrique ricinique condensé renfermant une petite quantité d'acide ricinique. Elle est confirmée de plus par le fait que l'acide sulfurique concentré saponifie les acides polyriciniques les plus condensés en acides gras de poids moléculaire beaucoup moins élevé.

L'acide ricinique dont je me suis servi a été purifié par filtration de l'acide brut pour enlever l'acide stéarique et dioxystéarique puis par 3 cristallisations dans l'alcool dilué et 2 cristallisations dans l'alcool à 95 0/0 à l'état de ricinate de baryum. Le ricinate de baryum décomposé par l'acide chlorhydrique dilué a donné de l'acide ricinique qui, lavé et séché, se congèle facilement et fond à $+ 4° + 5°$.

La méthode proposée par M. Krafft pour obtenir de l'acide ricinique est défectueuse ; elle fournit un acide impur souillé d'acide stéarique et dioxystéarique. (*Ber.*, 1888, p. 2730.)

(Travail fait au laboratoire de l'usine Laroche, Juillard et Cie, à Lyon).

N° 46. — Sur la constitution du vert à l'iode ; par M. Léon LEFÈVRE.

Le vert à l'iode se produit, en même temps que du violet, dans la méthylation de la rosaniline par l'iodure de méthyle. Il a été découvert dans la préparation des violets Hofmann méthylés et étudié par Hofmann et Girard (*Cen. Rom.* 1869), qui en déterminèrent la composition centésimale et le considérèrent comme un « diméthyliodhydrate de rosaniline triméthylée » :

$$C^{25}H^{33}Az^{3}OI^{2} = C^{20}H^{16}(CH^{3})^{3}Az^{3}2CH^{3}I, H^{2}O.$$

Les vagues données que l'on possédait, à cette époque, sur la constitution des couleurs artificielles, ne permettaient guère d'autre interprétation. Quand Lauth et Baubigny eurent préparé un autre vert en faisant réagir l'iodure et, plus tard, le nitrate de méthyle, non plus sur la rosaniline mais sur le violet de Paris, on compara les deux verts ; on leur trouva des propriétés voisines et même communes, — en particulier, celle de perdre $CH^{3}I$ sous l'action de la chaleur, en régénérant une couleur violette ; — et, Fischer ayant démontré que le violet de Paris est formé pour la majeure partie par un mélange de penta et d'hexaméthyl-p.-rosaniline, on considéra le vert de Lauth et Baubigny comme un iodométhylate d'hexaméthyl-p.-rosaniline, de la formule suivante (1) :

$(H^{3}C)^{2}Az$ — C — $Az(CH^{3})^{2}$; $Az(CH^{3})^{3}I$; I

et par analogie, on attribua au vert à l'iode une formule semblable :

$(H^{3}C)^{2}Az$ — C — $Az(CH^{3})^{2}$; $Az(CH^{3})^{3}I$; CH^{3} ; I

c'est-à-dire $C^{27}H^{35}Az^{3}I^{2}$, sans aucune nouvelle analyse et sans tenir

(1) Voir LAUTH et BAUBIGNY, *Comptes rendus*, 10 juin 1872, 16 juin 1873 ; E. et O. FISCHER, *Ber.* 11, p. 2098, 12, p. 2350 ; FISCHER et GERMANN, 16, p. 710 ; FISCHER et KÖRNER, 16, p. 2904, 17, p. 98 ; HOFMANN, 6, p. 363.

compte de celles d'Hofmann et Girard, qui conduisent à la formule brute $C^{25}H^{33}Az^3OI^2$ (Schultz, *Die Chemie des steinkohlentheers*, 1887-1890, p. 476; Schultz und Julius, *Tabellarische, etc.*, 1891, p. 80-81).

	Composition centésimale	
	pour $C^{25}H^{31}Az^3I^2$.	pour $C^{27}H^{35}Az^3I^2$.
C	47.85	49.47
H	4.94	5.34
Az	6.70	6.41
I	40.51	38.78
	100.00	100.00

En lisant le travail de ces savants, on ne peut mettre en doute leur formule; de plus, on constate que celle admise par Schultz et Julius, sans aucune preuve, ne permettrait pas, si elle était exacte, d'expliquer les différents faits relatés dans le mémoire en question.

Nous avons cherché si, avec les connaissances actuelles, on pouvait non seulement interpréter exactement la formule brute d'Hofmann et Girard, mais encore expliquer les autres résultats qu'ils ont obtenus.

Nous rappellerons brièvement les considérations sur lesquelles nous nous sommes appuyé.

Les dérivés du triphénylméthane deviennent des colorants quand ils ont, au moins, deux groupes salifiables placés en *para* par rapport au carbone méthanique et que ces groupes sont en opposition de fonction avec le radical qui sature la quatrième valence du carbone méthanique (Richter, *Ber.*, t. **21**, p. 2471 ; Rosenstiehl, *Bull.*, 1894, t. **11**, p. 213). C'est ainsi que la fuchsine est colorée et que la rosaniline ne l'est pas :

$$\underset{-}{ClC}\equiv(C^6H^4.\underset{+}{AzH^2})^3, \qquad \underset{+}{HO.C}\equiv(C^6H^4.\underset{+}{AzH^2})^3.$$

Quand on fait perdre à un groupe AzH^2 sa basicité, par un moyen quelconque, acétylation, transformation en ammonium, dérivés nitrosés, la substance se comporte, au point de vue colorant, comme si ce groupe aminé n'existait pas. Ainsi, les dérivés p.-diaminés du triphénylméthanol étant rouge-violet, les p.-diamino-alcoylés verts sont les p.-triaminés, rouges, et les p.-triamino-alcoylés violets ; si, dans ces derniers, on neutralise un groupe AzH^2 par un des moyens indiqués plus haut, la couleur passe de la coloration

violette, caractéristique des dérivés *p.-triamino-alcoylés*, à la coloration verte des dérivés *p.-diamino-alcoylés*, et réciproquement, si on redonne au groupe AzH^2 sa basicité, par saponification ou tout autre moyen, on repasse du vert au violet.

Les exemples sont nombreux; en voici quelques-uns :

$$ClC\begin{cases} C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Violet-rouge.

$$ClC\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Vert malachite.

$$ClC\begin{cases} C^6H^4.Az\begin{matrix} H \\ C^2H^3O \end{matrix} \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Vert.

$$ClC\begin{cases} C^6H^4.Az\begin{matrix} H \\ CH^3 \end{matrix} \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Violet-bleu.

$$ClC\begin{cases} C^6H^4.Az\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^3O \end{matrix} \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Vert.

$$ClC\begin{cases} C^6H^4.Az\begin{matrix} CH^3 \\ AzO \end{matrix} \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Vert.

$$ClC\begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$$

Violet très bleu.

$$ClC\begin{cases} C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^3Cl \end{cases}$$

Vert.

Arrivons au vert à l'iode. Pour le préparer, on part d'une couleur violet-rouge, le violet Hofmann triméthylé :

$$IC\begin{cases} 1C^6H^4.4AzH.CH^3 \\ 1C^6H^4.4AzH.CH^3 \\ 1C^6H^3\begin{matrix} 3CH^3 \\ 4AzH.CH^3 \end{matrix} \end{cases}$$

On fait agir l'iodure de méthyle et on obtient un vert ; un azote a donc été neutralisé, par suite de sa transformation en ammonium, et le corps obtenu doit se comporter comme un dérivé p.-diamino alcoylé du triphénylméthane. Or, l'iodure ou le chlorure de diméthyl-p.-diaminotriphénylméthanol : $ClC\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^4.AzH^2 \\ C^6H^4.Az(CH^3)^2 \end{cases}$ est un

vert, ainsi que son isomère symétrique : $ClC\begin{cases}C^6H^5\\ C^6H^4.AzH.CH^3\\ C^6H^4.AzH.CH^3\end{cases}$
(Brevet allemand, n° 11412, *Mon. scient.*, 1881, p. 754).

La formule brute d'Hofmann et Girard concorde parfaitement avec cette façon de voir :

$$C^{25}H^{33}Az^3OI^2 = IC\begin{cases}C^6H^4\text{-}AzH.CH^3\\ C^6H^4.AzH.CH^3\\ C^6H^3<\begin{matrix}CH^3\\ Az(CH^3)^3I\end{matrix}\end{cases} + H^2O \text{ (1)}$$

On connait de nombreux exemples dans lesquels la méthylation se porte sur un seul azote alors qu'il y a encore dans la molécule des atomes d'azote primaires ou secondaires.

Voyons, maintenant, les réactions du vert à l'iode.

Desséché deux jours dans le vide, il perd H^2O, puis « son poids continue à diminuer, milligramme par milligramme, pendant des semaines » et on constate, alors, que les cristaux sont un mélange d'un violet et d'un vert. A 120°, la transformation est plus nette ; il y a départ, exactement, de 1 molécule d'eau et de 1 molécule de CH^3I et formation d'un violet $C^{24}H^{28}Az^3I$, qui, disent les auteurs, « diffère essentiellement du violet connu (rosaniline triméthylée) par sa forme cristalline plus prononcée et sa nuance plus bleue » et qu'ils appellent « un iodométhylate de triméthylrosaniline ». Ce violet, d'après notre façon de voir, n'est pas un iodométhylate, c'est simplement une rosaniline *tétraméthylée*, par conséquent plus bleue que le violet triméthylé. Ces résultats s'interprètent facilement par l'équation :

$$H^3C.HAz\langle C_6H_4\rangle C(I)\begin{cases}\langle C_6H_4\rangle AzH.CH^3\\ \langle C_6H_3(CH^3)\rangle Az(CH^3)^3I\end{cases}$$

$$= H^2O + CH^3I + H^3C.HAz\langle C_6H_4\rangle C(I)\begin{cases}\langle C_6H_4\rangle AzH.CH^3\\ \langle C_6H_3(CH^3)\rangle Az(CH^3)^2\end{cases}$$

$$C^{25}H^{33}Az^3I^2O = H^2O + CH^3I + C^{24}H^{28}Az^3I.$$

La formule du vert à l'iode donnée par Schultz et Julius, et qui

(1) La présence d'un CH^3 dans le noyau ne gêne pas notre raisonnement ; il n'a aucune influence sur la transformation du violet en vert ; nous ignorons, toutefois, si l'ammonium est dans le groupe crésyle ou dans un groupe phényle.

ne concorde pas avec les analyses d'Hofmann et Girard, ne peut expliquer la formation d'un violet en $C^{24}H^{28}Az^{3}I$.

Hofmann et Girard, en chauffant en vase clos, au bain-marie, le vert à l'iode avec de l'alcool méthylique, ont eu une solution bleu violacé renfermant deux couleurs; l'une est en longues aiguilles, nuance cantharide, très peu solubles dans l'alcool bouillant qu'elles colorent en bleu violet; elle renferme $C^{28}H^{34}Az^{3}I^{3}$; l'autre a une nuance moins bleue, et est très soluble dans l'alcool; elle renferme $C^{24}H^{28}Az^{3}I$ et est identique au violet formé par l'action de la chaleur seule sur le vert à l'iode. Dans cette réaction, il n'y a pas d'autre corps et il n'y a aucune pression dans les tubes.

Ces résultats s'expliquent facilement: l'iodure de méthyle qui se sépare du vert entre dans l'azote d'une molécule du violet formé, en donnant un violet hexaméthylé et, par conséquent, plus bleu; son insolubilité résulte de la présence de trois atomes d'iode; on sait, en effet, que les iodhydrates des violets méthylés cristallisent très bien mais sont très peu solubles, comme Hofmann l'a fait voir pour le di-iodhydrate de triméthylrosaniline:

2 [$H^{3}C.HAz$ ⟨ ⟩ C(I) ⟨ ⟩ $AzH.CH^{3}$; ⟨ ⟩(CH^{3}) $Az(CH^{3})^{2}I$]

= $(H^{3}C)^{2}Az$ ⟨ ⟩ C(I) ⟨ ⟩ $Az(CH^{3})^{2}HI$; ⟨ ⟩(CH^{3}) $Az(CH^{3})^{2}HI$ + $H^{3}C.HAz$ ⟨ ⟩ C(I) ⟨ ⟩ $AzH.CH^{3}$; ⟨ ⟩(CH^{3}) $Az(CH^{3})^{2}$

$$2(C^{26}H^{31}Az^{3}I^{2}) = C^{28}H^{34}Az^{3}I^{3} + C^{24}H^{28}Az^{3}I.$$

Enfin, les auteurs ont fréquemment observé la formation d'un produit secondaire *incolore*, qui se forme surtout quand on s'éloigne des proportions, de la température et de la durée du chauffage indiqué pour la préparation du vert à l'iode (1 p. acétate de rosaniline, 2 p. $CH^{3}I$, 2 p. $CH^{3}OH$, 8 à 10 heures à 100°).

Ils ont préparé le même corps en chauffant dix heures, à 100°, 1 partie de leucaniline, 2,5 parties de $CH^{3}I$ et 2,5 parties de $CH^{3}OH$. Il se produit beaucoup de gaz et on retrouve de l'iodure de méthyle.

Ce corps est très oxydable; d'après sa formule $C^{28}H^{42}Az^{3}I^{3}O$, Hofmann et Girard l'appellent un « triodure méthylique de pentaméthylleucaniline ».

On doit l'envisager comme un iodhydrate de l'iodométhylate d'hexaméthyl-leucaniline :

$$HI(CH^3)^2Az\langle C^6H^4 \rangle CH \begin{cases} \langle C^6H^4 \rangle Az(CH^3)^3I \\ \langle C^6H^3(CH^3) \rangle Az(CH^3)^3I \end{cases} + H^2O$$

Le résultat final de l'iodure de méthyle sur la leucaniline devrait être un triodométhylate ; Hofmann et Girard ayant opéré avec des quantités insuffisantes de CH^3I (environ moitié de la quantité théorique) et seulement à 100°, on comprend qu'ils n'aient eu qu'un terme intermédiaire.

En résumé, le vert à l'iode d'Hofmann et Girard est un iodométhylate de *tétraméthyl*-triaminodiphénylcrésylméthanol et non d'*hexaméthyl*-triaminodiphénylcrésylméthanol, comme certains savants allemands l'ont admis sans preuve et sans tenir compte des analyses d'Hofmann et Girard.

Par la chaleur, à l'air libre, il perd CH^3I et donne un violet de *tétraméthyl*-triaminodiphénylcrésylméthanol. Si l'on opère sous pression, l'iodure de méthyle qui se sépare réagit sur 1 molécule du violet tétraméthylé, pour donner un violet bleu très peu soluble, formé par un diiodhydrate d'hexaméthyldiphénylcrésylméthanol, en même temps qu'il se produit le violet soluble de tétraméthyltriaminodiphénylcrésylméthanol. Avec une plus grande quantité d'iodure de méthyle, il y a réduction et formation d'iodhydrate de diiodométhylate de leucaniline.

(École polytechnique, laboratoire de M. Grimaux).

N° 47. — Recherches sur la pectase et sur la fermentation pectique (II) ; par MM. G. BERTRAND et A. MALLÈVRE.

Dans la première partie de nos recherches (1), nous avons montré que la pectase seule, prise sous forme de suc *décalcifié* de carottes, est incapable de produire la fermentation pectique, c'est-à-dire de coaguler la pectine. Il faut, pour déterminer cette transformation, ajouter au mélange un sel soluble de calcium, de strontium ou de baryum.

Cette curieuse condition d'activité de la pectase est confirmée par le fait que le coagulum résultant de la réaction n'est pas de l'acide pectique, comme on l'avait cru jusqu'ici, mais un pectate alcalino-terreux.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3° série, t. 13, p. 77.

Faut-il conclure maintenant que la pectine se transforme en pectate chaque fois qu'elle subit le contact simultané de la pectase et d'un sel alcalino-terreux ? L'expérience montre que ces conditions sont insuffisantes. Il faut encore, pour que la transformation se fasse, que le milieu soit sensiblement neutre, l'influence des acides libres sur la fermentation pectique étant considérable. C'est ce point et l'une de ses conséquences immédiates que nous voulons faire ressortir.

Influence des acides sur la fermentation pectique.

Après avoir constaté que du suc naturel de carottes, préparé avec de très jeunes racines et par conséquent très actif, coagulait son volume de solution de pectine à 2 0/0 en l'espace de trois quarts d'heure environ, nous avons préparé une série de mélanges semblables auxquels nous avons ajouté des quantités croissantes d'acide chlorhydrique ; celles-ci étaient comprises entre 10 et 100 milligrammes d'HCl pour 100 centimètres cubes de mélange. Il est résulté de ces additions un retard dans la formation du coagulum d'autant plus notable que la proportion d'acide était plus élevée (1). C'est ainsi que le mélange contenant :

HCl pour 100cc.		
0gr,000	s'est coagulé en	3/4 d'heure environ (48 minutes).
0,010	—	3/4 d'heure environ (52 minutes).
0,020	—	1 heure environ (55 minutes).
0,040	—	1 h. 3/4 environ (100 minutes).
0,060	—	3 h. 3/4 environ (225 minutes).
0,080	—	9 heures environ (540 minutes).
0,100	—	20 heures environ (1200 minutes).

Dans une autre expérience, où le suc, extrait du cylindre central de carottes anciennes, était moins actif, l'action de l'acide chlorhydrique s'est montrée encore plus efficace, et la coagulation de la pectine a pu être facilement arrêtée. On en jugera par le tableau suivant :

HCl pour 100cc.		
0gr,000	s'est coagulé après	1 heure environ.
0,017	—	1 h. 1/2 environ.
0,052	—	5 heures environ.
0,088	—	40 heures environ.
0,122	est devenu pâteux après une cinquantaine d'heures, mais ne s'est pas coagulé complètement.	
0,175	est resté tout à fait liquide (durée de l'expérience : une semaine).	

(1) On opérait dans des tubes, sur 10 centimètres cubes de mélange, et on notait le moment où les tubes pouvaient être retournés sans renverser leur contenu.

L'acide chlorhydrique n'est pas le seul acide qui exerce une action retardatrice aussi manifeste sur la fermentation pectique. Si on le remplace, dans les expériences précédentes, par une quantité équivalente d'un autre acide minéral, sulfurique ou nitrique, par exemple, ou même d'un acide organique tel que l'acide malique, tartrique ou citrique, on obtient des résultats analogues. La seule différence consiste en ce que les acides organiques sont un peu moins actifs que les acides minéraux.

Nous croyons inutile de consigner ici le détail des résultats obtenus avec les différents acides ; nous donnerons seulement ceux relatifs à l'acide malique, en raison de ce qui est exposé plus loin. Cet exemple, dans lequel les quantités d'acide malique sont équivalentes à celles de l'acide chlorhydrique du premier tableau, suffira, du reste, pour donner une idée de la différence que nous venons de signaler, puisque les solutions de pectase et de pectine employées étaient les mêmes dans les deux cas.

HCl pour 100cc.		
0gr,000	s'est coagulé en	3/4 d'heure environ (48 minutes).
0,0184 (1)	—	3/4 d'heure environ (52 minutes).
0,0368	—	1 heure environ (55 minutes).
0,0736	—	1 heure environ (69 minutes).
0,1104	—	2 heures environ (120 minutes).
0,1472	—	2 h. 1/2 environ (125 minutes).
0,1840	—	4 heures environ (240 minutes).

A plus haute dose ou avec une solution de pectase moins active, l'acide malique empêche, comme l'acide chlorhydrique, la coagulation de la pectine.

Ainsi donc, même en présence des sels de calcium, une très petite quantité d'un acide libre, minéral ou organique, retarde jusqu'à la supprimer l'action de la pectase. Il y a là un fait d'autant plus digne de remarque que beaucoup de fruits contiennent, à côté du ferment, une proportion d'acides qui, à certaine époque de leur développement, dépasse de beaucoup les doses employés dans nos expériences.

Il faut observer toutefois que l'action retardatrice des acides est notablement amoindrie par la présence d'une plus forte proportion de sels alcalino-terreux ou de ferment. C'est même pour cette raison que certains sucs végétaux nettement acides, tels que les sucs de cerises, de framboises ou de groseilles, déterminent néanmoins la coagulation de la pectine. *La fermentation pectique dépend, en somme, des proportions relatives de ferment, de sels alcalino-terreux et d'acides libres.*

(1) $$\frac{C^4H^6O^5 \text{ bibasique}}{2HCl} = \frac{134}{73} = 1,84.$$

Non-existence de la pectase insoluble.

C'est pour avoir méconnu cette influence des acides sur la fermentation pectique que Frémy a nié l'existence de la pectase dans le suc des pommes et des autres fruits acides. On sait qu'il a admis, par contre, l'existence d'une pectase insoluble accompagnant la partie solide des pulpes (1).

Il expliquait ainsi comment le suc des pommes vertes n'agit pas sur la pectine, tandis que la pulpe, mise dans une solution de pectine, la rend gélatineuse après quelque temps.

En nous basant sur nos expériences et sur la propriété bien connue des diastases de se fixer avec énergie aux corps insolubles, comme les matières colorantes sur le noir animal, nous croyons inutile de recourir à l'hypothèse d'une pectase insoluble pour expliquer l'action différente du suc et de la pulpe des fruits acides sur la pectine. Nous avons effectivement reconnu que la pectase existait dans le suc de ces fruits. En opérant sur des coings, des poires et des pommes de variétés diverses et cueillis à plusieurs stades de développement, nous avons préparé des sucs qu'il suffisait de saturer, au moins en partie, par un alcali étendu, pour qu'ils déterminassent la coagulation de la pectine (2).

Le tableau suivant indique la nature des fruits examinés et, pour quelques-uns, l'acidité de leur suc exprimée en acide malique :

ESPÈCE.	VARIÉTÉ.	DATE de la récolte.	ACIDITÉ pour cent.
		1894.	
Pomme	Rainette de Canada.	27 août.	»
—	—	20 septembre.	0,855
—	Rainette (autre provenance).	12 octobre.	0,920
—	—	15 —	0,930
—	Api.	13 —	0,580
—	A cidre (Saint-Laurent ?)	8 —	0,290
—	Calville.	13 —	0,740
Poire....	Beurré magnifique.	27 août.	»
—	—	20 septembre.	»
—	—	24 novembre.	»
—	Curé.	21 —	»
Coing...............	—	25 —	»

(1) « Les racines telles que les carottes, les betteraves, contiennent de la pectase soluble; leur suc, en effet, produit la fermentation pectique, tandis que le suc de pommes ou d'autres fruits acides n'agit pas sur la pectine. La pectase se trouve dans ces fruits à l'état insoluble et accompagne la partie insoluble des pulpes ». (*Encyclopédie Frémy. Chimie des végétaux*, p. 34.)

(2) Nous avons constaté à cette occasion que la partie centrale des fruits désignés, comprise en dedans des faisceaux calicinaux et corollaires, était plus riche en ferment que la partie extérieure à ces mêmes faisceaux et, en outre, que la pectase diminuait pendant la maturation.

D'après ces expériences, il est donc rationnel d'admettre que si la pulpe des fruits acides agit sur les solutions de pectine, c'est parce que la petite quantité de ferment qu'elle retient n'est plus gênée par la présence des acides, ceux-ci ayant été éliminés, pour la plus grande part, avec le suc cellulaire. Il n'est pas inutile de faire remarquer que la pulpe pressée de carottes retient aussi de la pectase et détermine nettement la fermentation pectique.

Pour confirmer son explication, Frémy avait avancé que la pectase soluble pouvait être rendue insoluble sans perdre sa propriété caractéristique. Il nous reste à montrer que cette transformation n'est qu'apparente. « J'ai, dit Frémy (1), précipité par l'alcool un suc de carottes dans lequel la présence et l'efficacité de la pectase avaient été constatées par une expérience préalable : le précipité a été repris par l'eau et séparé au moyen de la filtration. La liqueur filtrée s'est trouvée sans action sur la pectine, tandis que le précipité produisait au bout de quelque temps la fermentation pectique. »

En répétant plusieurs fois cette expérience, nous avons observé les faits suivants : quand on reprend le précipité alcoolique par l'eau distillée et que le contact de celle-ci est de courte durée, la pectase n'a pas le temps de se dissoudre en quantité suffisante, et la solution est parfaitement inactive par rapport à la pectine ; au contraire, si le précipité est bien délayé et le contact prolongé plusieurs heures, la solution coagule la pectine, surtout si on y ajoute une trace de chlorure de calcium.

Ce dernier résultat est entièrement d'accord avec ce que nous savons maintenant sur l'intervention des sels de calcium dans la fermentation pectique. Quand on ajoute 1 volume d'alcool à du suc de carottes, presque toute la chaux contenue dans ce suc reste dissoute, et le précipité qui se produit en renferme à peine. Dès lors, quand on reprend ce précipité par l'eau, on obtient une solution pauvre en sel de calcium, où le peu de pectase échappée à l'affinité capillaire du résidu insoluble est, par conséquent, sans effet appréciable.

On doit donc conclure que la pectase existe en dissolution aussi bien dans le suc cellulaire des fruits acides que dans celui des racines de carottes ; il n'y a pas de pectase insoluble. Seulement, dans le suc des fruits acides, la présence du ferment peut être masquée par l'acidité du milieu ; son action n'apparaît alors qu'après neutralisation.

(Travail du laboratoire de chimie du Muséum.)

(1) *Loc. cit.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 FÉVRIER 1895.

Présidence de M. WYROUBOFF, *vice-président.*

Les procès-verbaux sont adoptés.

Est nommé membre non résident :

M. HERMANN DE PURY (le baron), chimiste à la fabrique d'engrais chimique de MM. Schlœsing frères et Cie, 2, Place de la Corderie, à Marseille.

Est proposé pour être membre résident :

M. URBAIN, 42, rue d'Ulm, à Paris, présenté par MM. FRIEDEL et GRINER.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. J. WEISBERG, ingénieur chimiste, chef des laboratoires de la sucrerie d'Ardres (Pas-de-Calais), présenté par MM. MATIGNON et BÉHAL ;

M. H. AURIOL, professeur de chimie à l'École d'horticulture, rue Senebier, à Genève, présenté par MM. FRIEDEL et PH.-A. GUYE ;

M. A. BRACONIER, quai de l'Industrie, 16, à Liège, présenté par MM. SPRING et FRIEDEL ;

M. L. ROUSSET, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Lyon, présenté par MM. BARBIER et BOUVEAULT.

M. VILLIERS indique les différences qui existent entre le sulfure de zinc acide et le sulfure basique, précipités par l'hydrogène sulfuré d'une dissolution de zincate alcalin, ou d'un sel de zinc. Ces différences sont d'ordre physique et chimique. Les deux variétés n'ont pas pu être transformées directement l'une dans l'autre entre zéro et 100°.

Des faits analogues peuvent être constatés pour certains sulfures

et certains oxydes, la fonction acide ou basique correspondant à des variétés douées de propriétés physiques et chimiques différentes et susceptibles, le plus souvent, de se transformer l'une dans l'autre directement, contrairement à ce qui a lieu pour les sulfures de zinc dans les mêmes conditions.

L'auteur décrit ensuite une méthode, fondée sur la congélation, permettant de déterminer facilement, par l'action du froid, des transformations qui peuvent être produites aussi par une élévation de température quelquefois très considérable, et d'obtenir les précipités à l'état cristallisé, ou tout au moins dans un état de condensation plus élevé.

Le sulfure de zinc amorphe soluble dans un petit volume de sulfhydrate de sulfure de sodium est transformé en un sulfure insoluble; le sulfure de manganèse rose en sulfure vert; l'oxyde de cuivre bleu hydraté amorphe et instable en oxyde bleu cristallisé et stable. Les corps ainsi transformés paraissent susceptibles d'applications industrielles, à cause de leur stabilité et de l'intensité de leur coloration, lorsqu'il s'agit de corps colorés.

M. Villiers montre un certain nombre de précipités obtenus à l'état cristallisé par cette méthode.

Les sesquioxydes n'ont pas été obtenus à l'état cristallisé mais dans un état de condensation plus grand, qui se manifeste pour l'alumine par l'insolubilité dans les acides, de même ordre que celle de l'alumine calcinée. Quelques indices de cristallisation observés, dans certains cas, par l'auteur lui font penser qu'il pourra obtenir ainsi l'alumine cristallisée par l'action du froid.

Il se propose d'étudier l'application de ces faits à l'analyse chimique, et d'autre part de rechercher si la congélation du liquide ne permettra pas de réaliser certaines condensations, ou certaines modifications isomériques sur les composés organiques.

L'application de cette méthode sur une solution de sucre interverti lui a déjà fourni quelques résultats qui paraissent indiquer un commencement de combinaison des deux glucoses, ou tout au moins de condensation de ces derniers. Mais il ne donne aujourd'hui ces premiers résultats que sous toutes réserves.

M. Ponsot croit que le procédé de M. Villiers pour la production artificielle de corps cristallisés est analogue à celui qu'il a présenté à la Société de physique au mois de décembre dernier.

Dans la congélation du liquide tenant en suspension un corps gélatineux il est possible qu'il y ait réunion des parties amorphes

par la solidification de la partie dissoute; solidification s'opérant forcément à une température analogue à celle de la formation des cryosels; la pression a pu aider d'abord à une dissolution plus grande du corps amorphe, puis plus tard en retardant la solidification de la glace elle a favorisé la cristallisation des parties dissoutes.

M. Villiers répond qu'il a donné des résultats qui démontrent une transformation profonde dans les propriétés physiques et chimiques des corps mis en expérience, résultats qui n'ont rien de commun avec ceux de M. Ponsot qui a surtout étudié le processus de la congélation d'une dissolution d'une substance soluble.

M. Ét. Barral a obtenu l'heptachlorophénol α, C^6Cl^7HO, de Beilstein (bichlorure de pentachlorocyclohexadiènone 1-4), en faisant passer à la température du laboratoire, pendant huit jours, un courant de chlore dans de l'acide chlorhydrique concentré tenant en suspension du pentachlorophénol finement pulvérisé. Ce corps, bien cristallisé en gros prismes opaques, blancs, fond à 98°, se décompose à 130° en acide chlorhydrique et hexachlorophénol α :

$$C^6Cl^7HO = HCl + C^6Cl^6O.$$

Celui-ci subit à son tour, à 210°, une décomposition en perchlorodioxydiphénylène et chlore :

$$2C^6Cl^6O = C^{12}Cl^8O^2 + 2Cl^2.$$

L'hexachlorophénol α a été aussi obtenu en faisant passer, pendant trois jours, du chlore dans de l'acide chlorhydrique tenant en suspension du pentachlorophénol bien pulvérisé, le mélange étant chauffé à 80-90°.

M. Barral a encore obtenu l'hexachlorophénol α dans la chloruration du phénol en présence du perchlorure de fer anhydre.

Il présente la série des mémoires suivants :

1° *Formation d'éthers du pentachlorophénol par action des chlorures d'acides sur l'hexachlorophénol en présence du chlorure d'aluminium ;*

2° *Action du chlorure d'aluminium sur l'hexachlorophénol;*

3° *Sur le parabichlorure de benzène hexachloré. — Constitution de l'hexachlorophénol et de la quinone.*

L'ordre du jour de la séance étant trop chargé pour lui permettre de les exposer.

M. G. Bertrand a constaté, en opérant dans des conditions aussi rigoureuses que possible et à l'abri des microorganismes, que la

laccase, ferment soluble extrait de la sève de l'arbre à laque du Tonkin, provoquait l'oxydation directe des corps sur lesquels elle agit.

Une particularité très intéressante de cette oxydation est le dégagement simultané du gaz carbonique. Ce résultat est en particulier très net avec l'acide gallique et le tannin. Comme ces derniers corps se retrouvent, ainsi que la laccase, dans des plantes très variées, il est probable que les réactions mentionnées plus haut interviennent largement dans les phénomènes de respiration végétale.

M. LINDET a rencontré dans la pomme à cidre un ferment soluble dont les propriétés oxydantes vis-à-vis du tannin, du pyrogallol, etc., semblent analogues à celles de la *laccase*, découverte par M. Bertrand. Le tannin de ce fruit s'oxyde en dégageant de l'acide carbonique, quand le tissu est déchiré par le couteau, la râpe ou le broyeur, c'est-à-dire quand le tannin et le ferment soluble, localisés tous deux dans des cellules spéciales, se trouvent brusquement mis en contact. La pomme une fois cuite, le jus une fois bouilli, ne s'oxydent plus à l'air, et l'on peut en provoquer l'oxydation en les additionnant du précipité que l'on obtient en ajoutant de l'alcool à un jus naturel.

MM. BROCHET et CAMBIER décrivent quelques nouveaux sels d'hexaméthylène-amine, ainsi que les résultats auxquels ils sont arrivés en traitant l'aldéhyde formique par le chlorhydrate d'hydroxylamine, le chlorhydrate de méthylamine et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ces recherches feront l'objet d'un mémoire plus détaillé.

M. H. MOREIGNE montre que l'emploi du perchlorate de potasse, préconisé par Stcherbach, pour favoriser l'oxydation dans le dosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl, donne lieu, d'une façon constante, à une perte d'azote :

1° La quantité de perchlorate de potasse restant fixe, la perte est sensiblement proportionnelle au sulfate d'ammoniaque formé, c'est-à-dire à la quantité d'azote de l'essai ;

2° Inversement, pour une même quantité de sulfate d'ammoniaque, la perte est proportionnelle au perchlorate de potasse employé, jusqu'à une certaine limite maxima, variable elle-même, avec le sulfate d'ammoniaque en présence ;

3° Cette perte maxima se rapproche du quart de l'azote total.

M. ROSENSTIEHL avait indiqué, à l'occasion d'un travail précédent

sur la leucobase de l'auramine, que le diphénylhydrol diamidé et tétraméthylé est fort instable en dissolution aqueuse sous forme de chlorhydrine ou d'acétine; que le produit principal de cette décomposition est la leucobase du violet hexaméthylé (*Bull. Soc. chim.*, 5 mai 1894, t. **11**, p. 405).

M. Hugo Weil (*D. ch. G.*, 19 novembre 1894, t. **28**, p. 3316), ayant de son côté publié un travail plus complet sur ce sujet, M. Rosenstiehl ajoute que la réaction en question s'opère même à froid; qu'une dissolution de la chlorhydrine de l'hydrol perd du jour au lendemain la moitié de son titre et que la réaction recontinuant spontanément, on obtient finalement le rendement théorique en leucobase $A^3{\equiv}C{-}H$.

Il présente une deuxième note *sur la tétraméthylbenzidine, produit de l'oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol.*

M. Lescœur a envoyé une note *sur le dosage volumétrique des métaux.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 48. — Sur les éthers acétiques de quelques sucres; par M. C. TANRET.

L'éthérification des sucres par l'acide acétique est toujours longue quand on l'effectue soit avec l'acide cristallisable (à 100° et en tube scellé), comme l'a fait, le premier, M. Berthelot, lors de sa découverte des alcools polyatomiques, soit avec l'acide anhydre, comme le firent plus tard M. Schutzenberger et ses élèves. Mais la réaction devient très vive et se termine en quelques minutes si à l'acide anhydre on a ajouté préalablement de l'acétate de soude fondu ou du chlorure de zinc, ainsi que l'ont proposé MM. Liebermann et Hörmann (1) pour le premier de ces sels, et M. Franchimont (2) pour le second. Ainsi simplifiée, l'opération est devenue courante chaque fois qu'il s'agit de rechercher une fonction alcoolique ou de déterminer l'atomicité d'un alcool. On peut cependant se demander si ces deux agents d'éthérification produisent ou

(1) *Berichte*, t. **11**, p. 1619.
(2) *Ibid.*, t. **12**, p. 1939.

non et toujours les mêmes éthers, et dans quels cas aussi il pourrait être préférable d'employer l'un plutôt que l'autre. C'est pour répondre à ces questions que j'ai entrepris le présent travail.

I. *Inosites.* — M. Maquenne, en traitant l'inosite par l'anhydride acétique additionné d'un fragment de chlorure de zinc, avait obtenu en éther acétique 95,4 0/0 du rendement théorique. En chauffant à 140° 1 partie d'inosite déshydratée avec 0,5 partie d'acétate de soude et 4 parties d'acide acétique anhydre jusqu'à dissolution complète, ce qui demande un quart d'heure, précipitant par l'eau, lavant et séchant le précipité cristallin, j'ai eu également 98.6 0/0 de la théorie en éther hexacétique. Les acétines obtenues avec l'un ou l'autre sel m'ont présenté le même point de fusion, soit 215° (colonne thermométrique plongeant presque entièrement dans le bain de paraffine) (1).

La racémo-inosite et les inosites actives m'ont donné sensiblement les mêmes rendements en éthers hexacétiques. Ces éthers cristallisés, préparés à l'aide du chlorure de zinc ou de l'acétate de soude, fondaient à la même température : ceux de la racémo-inosite à 110°, ceux des inosites actives à 96°. Ces derniers avaient également un même pouvoir rotatoire voisin de $a_D = \pm 10°$.

J'ajouterai que, en appliquant la cryoscopie à la recherche du poids moléculaire de ces éthers, j'ai trouvé, avec l'acide acétique comme dissolvant, M = 477 pour l'éther de l'inosite ordinaire et M = 454 pour celui de la racémo-inosite (calculé 432) (2). Le poids moléculaire de l'éther de la racémo-inosite est, on le voit, une confirmation des idées de M. Raoult qui, ayant observé que le poids moléculaire de l'acide paratartrique et des paratartrates est le même que celui des acides tartriques actifs et des tartrates, admet que les racémiques n'existent pas en solution.

(1) Ce qui concorde avec le point 212° (non corr.) observé par M. Maquenne (*Bull. Soc. chim.*, t. 48, p. 58 et 162).

(2) L'éther acétique de l'inosite inactive avait dù être dissous à chaud dans l'acide acétique cristallisable : sa solution était ainsi sursaturée. On a eu pour cet éther :

$$P = 10; \quad C = 0°,816 \quad \text{d'où} \quad M = \frac{TP}{C} = 477;$$

et pour celui de la racémo-inosite :

$$P = 7,57; \quad C = 0°,65 \quad \text{d'où} \quad M = 454.$$

Je ferai observer que dans la plupart des essais cryoscopiques auxquels j'ai soumis les éthers des sucres, le poids moléculaire a été trouvé un peu trop fort. Peut-être la constante T = 39, adoptée par M. Raoult, devrait-elle être légèrement abaissée, comme le fait M. Van t'Hoff qui prend T = 38.3.

On peut donc éthérifier indifféremment les sucres stables comme les inosites avec l'acétate de soude ou le chlorure de zinc ; les éthers acétiques que donnent ces sels sont identiques.

II. — *Les saccharoses et les polysaccharides sensibles à l'action des acides sont transformés, en présence d'acétate de soude, en leurs véritables éthers*, ce que démontrent l'analyse immédiate et la cryoscopie.

Action de l'acétate de soude. — Pour préparer les éthers du saccharose et du raffinose, on chauffe avec précaution 3 grammes de ces sucres (le second doit être préalablement déshydraté) avec 1gr,50 d'acétate de soude et 12 grammes d'anhydride acétique. La réaction commence un peu au-dessus de 100°. Il faut alors retirer du feu et au besoin refroidir légèrement en imprimant un mouvement de giration au ballon ; le thermomètre monte à 140°. On laisse refroidir jusqu'à 80°, et l'on verse la liqueur dans 3 à 4 fois son poids d'eau ; il se dépose un sirop qu'on dissout dans de l'éther ; on agite avec quantité suffisante d'une solution alcaline, puis avec de l'eau pure, et quand la solution éthérée s'est bien éclaircie, on la distille.

L'évaporation à siccité au bain-marie, puis à l'étuve, donne les éthers acétiques du saccharose ou du raffinose. Ce sont des corps incolores, transparents et extrêmement amers, qui se ramollissent à la chaleur de la main. On en peut élever le rendement en neutralisant la liqueur acide d'où ils se sont déposés et l'agitant avec de l'éther. On a ainsi obtenu 15 grammes d'acétine de raffinose avec 8gr,10 de ce sucre déshydraté.

Pour analyser ces éthers et en retirer le saccharose ou le raffinose, on les chauffe en matras scellé avec de l'eau de baryte jusqu'à saponification complète. On précipite l'excès de baryte par CO^2 (ou on le titre à l'acide sulfurique dans le cas de l'analyse), on filtre et on concentre la liqueur bien neutre. On précipite alors le sucre de canne avec un excès de baryte à l'état de saccharate de baryte ; on lave bien celui-ci à l'eau de baryte saturée bouillante, puis on le décompose par CO^2. Par une évaporation soignée de la liqueur, on obtient facilement le sucre de canne cristallisé.

Quant au raffinose, lorsque la liqueur neutre a été amenée en consistance d'extrait, on enlève la plus grande partie de l'acétate de baryte avec de l'alcool à 80°, puis on traite le résidu par l'alcool méthylique bouillant (procédé Lindet). Le raffinose cristallise par refroidissement.

Ces éthers sont sans action sur la liqueur de Fehling.

Éther du saccharose. — I. 2gr,50 d'éther du saccharose ont été

saponifiés en douze heures par 120 centimètres cubes d'eau de baryte titrant :

Avant	1gr,520 SO^4H^2
Après	0,147
Soit disparu	1,373 SO^4H^2 = 1gr,68 $C^2H^4O^2$

ce qui fait 67.2 0/0 d'acide acétique (calculé 66.03 pour l'éther heptacétique et 70,86 pour l'éther octacétique).

II. Une autre saponification de 2 grammes du même éther, faite avec 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/40e (11 heures à 100°), a donné 67.8 0/0 d'acide acétique.

III. L'analyse élémentaire a donné :

	Trouvé.	Calculé pour l'éther heptacétique.	Calculé pour l'éther octacétique.
C	49.23	49.05	49.41
H	5.74	5.66	5.60

IV. En soumettant enfin à l'essai cryoscopique cet éther dissous dans l'acide acétique (cristallisable à 16°,40), on a obtenu :

$$C = 0°,65; \qquad P = 7,50$$

d'où

$$M = \frac{TP}{C} = 650.$$

$$C^{12}H^8O^4(C^2H^4O^2)^7 = 636; \qquad C^{12}H^6O^3(C^2H^4O^2)^8 = 678.$$

Éther heptacétique. Éther octacétique.

L'acétine avait dans cette solution acétique à peu près le même pouvoir rotatoire, $a_D = +60°$ ($v=20$; $p=1,50$; $a+9°$) que celui trouvé en solution alcoolique : $a_D = +59°$. Ce pouvoir rotatoire correspondait à celui du corps examiné en nature. Sous une épaisseur de 0m,005, j'ai trouvé, en effet, $a = +4°,5$, ce qui, avec $d = 1,50$, donne :

$$a_D = \frac{4,50}{0,05 \times 1,50} = 60°.$$

L'éther acétique du saccharose était donc bien dissous dans l'acide acétique et non dissocié, et l'on est ainsi fondé à regarder le poids moléculaire trouvé comme à peu près aussi voisin du poids moléculaire vrai que peut le donner la cryoscopie.

J'ajouterai à ce sujet, pour n'y plus revenir, que les divers éthers acétiques dont il va être question présentent à peu près le même pouvoir rotatoire, qu'ils soient dissous dans l'acide acétique, le chloroforme ou le benzène.

L'éther du saccharose obtenu avec l'acétate de soude paraît donc bien être octacétique, comme on l'avait déjà signalé, du reste, alors qu'on l'assimilait à l'octacétyldiglucose.

Éther acétique du raffinose. — Cet éther a un pouvoir rotatoire de $a_D = + 100°,3$. Il répond par sa composition à une des deux formules :

$$C^{18}H^{8}O^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})^{12} \quad \text{ou} \quad C^{18}H^{10}O^{5}(C^{2}H^{4}O^{2})^{11}.$$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{8}O^{4}(C^{2}H^{4}O^{2})^{12}$.	Calculé pour $C^{18}H^{10}O^{5}(C^{2}H^{4}O^{2})^{11}$.
C.	49.55	50.00	49.69
H.	5.60	5.55	5.59
Ac. acétique par saponification	71.50	71.34	68.32

Poids moléculaire trouvé avec l'acide acétique comme dissolvant : $M = 942$. La première formule exige 1008 et la seconde 966. D'après l'acide de saponification, cet éther paraît donc être dodécacétique.

L'inuline et les autres polysaccharides qui l'accompagnent dans le topinambour, la pseudo-inuline, l'inulénine, etc., se comportent avec l'acétate de soude et l'anhydride acétique comme le saccharose et le raffinose. Leur étude fera l'objet d'une publication particulière.

Action du chlorure de zinc. — L'action du chlorure de zinc sur ces saccharoses et polysaccharides est toute différente de celle de l'acétate de soude. Il suffit de 0gr,011 de chlorure de zinc dans 12 grammes d'anhydride acétique pour que l'éthérification de 3 grammes de saccharose se fasse à 135° en douze minutes ; le reste de l'opération comme précédemment. Avec cette faible dose de sel de zinc, l'éther obtenu présente le même aspect que celui que donne le sel de soude. Il est tout autre cependant : 1° son pouvoir rotatoire est différent : $a_D = + 37°$ (au lieu de $a_D = + 60°$) ; 2° il réduit la liqueur de Fehling ; 3° on n'a pu en retirer de saccharose par saponification ; 4° son poids moléculaire est plus faible : on a trouvé, en solution acétique, $M = 487$ (1) au lieu de 650.

Le produit obtenu avec le raffinose (0gr,32 $ZnCl^2$) a donné $a_D = + 96°$ et $M = 428$. Acide acétique dosé par saponification sulfurique : 64 0/0. On n'a pu en tirer de raffinose par saponification barytique.

(1) Ce poids moléculaire élevé semblerait cependant indiquer que le produit contient de l'éther véritable de saccharose. On a évidemment là affaire à un mélange ; aussi ne l'a-t-on pas analysé.

Le chlorure de zinc donne avec l'inuline, la pseudo-inuline, etc. des résultats analogues. L'éther acétique de l'inuline préparé à l'aide de ce sel a donné, par exemple, un poids moléculaire M=465, tandis qu'on a eu M=2426 pour l'éther préparé avec l'acétate de soude.

L'éthérification acétique des saccharoses et des polysaccharides facilement inversibles donne donc les éthers des glucoses qui en dérivent par hydratation quand on l'opère à l'aide du chlorure de zinc.

III. — La réaction avec les glucoses est plus complexe ; aussi ne m'occuperai-je en ce moment que du glucose ordinaire ou dextrose.

Avant l'emploi de l'acétate de soude et du chlorure de zinc, on ne connaissait que des éthers acétiques amorphes du glucose ; depuis, on en a obtenu de cristallisés. C'est spécialement de ces derniers qu'il va être question.

En 1879, M. Franchimont (1) appliqua au glucose la méthode de Liebermann et obtint avec l'acétate de soude un produit qui, recristallisé dans l'éther dont il se séparait en mamelons blancs en forme de choux-fleurs, fondait à 100°. Cet éther lui ayant donné à l'analyse C=49,51 — H=5,82 et, par saponification sulfurique, 70,8 d'acide acétique, l'auteur en conclut que ce devait être un octacétate de diglucose analogue à celui qui avait déjà été mentionné par M. Schützenberger.

L'année suivante, M. Herzfeld (2) obtint également avec l'acétate de soude un autre éther cristallisé auquel il attribua le point de fusion 134°. Ce fut encore, d'après ses analyses, un octacétyldiglucose.

Dix ans plus tard, MM. Erwig et Kœnigs (3) reprirent l'étude de cet éther. En en saponifiant 0gr,2217 par l'acide sulfurique, ils trouvèrent une proportion de 70,65 0/0 d'acide acétique. Leur conclusion fut celle de leurs prédécesseurs.

Cette question occupa fort M. Franchimont. « Depuis 1878, écrivait-il en 1892 (*Rec. des trav. chim. des Pays-Bas*, t. **11**, p. 106), je me suis occupé de cet acétate sans cependant publier les minces résultats obtenus jusqu'ici... » Il essaya d'en déterminer le poids moléculaire par la méthode cryoscopique de Raoult ; mais l'acide acétique ne lui ayant pas donné de résultat satisfaisant, il s'adressa

(1) *Loc. cit.*
(2) *Berichte*, t. **13**, p. 265.
(3) *Ibid.*, t. **22**, p. 1469.

à la tonométrie, qui repose sur l'élévation du point d'ébullition d'un dissolvant, et trouva, cette fois, avec l'alcool, l'éther acétique, le benzène et le chloroforme, un poids moléculaire qui était presque la moitié de celui qu'exige l'octacétate d'un diglucose. Revenant alors à la cryoscopie, il obtint une moyenne de 398 avec le benzène, alors que l'octacétate de diglucose aurait exigé 678. La question était ainsi tranchée. M. Franchimont reprit la saponification de l'éther et trouva 76,33, 77,27 et 76,75 0/0 d'acide acétique, chiffres voisins de 76,92 qu'exige un pentacétate de glucose.

Mais, en même temps que la méthode de Liebermann, Erwig et Kœnigs avaient aussi appliqué celle de Franchimont à l'éthérification du glucose. Ils obtinrent avec des traces de chlorure de zinc un éther fondant à 112°. Cette fois leurs analyses furent plus heureuses. Deux dosages d'acide acétique opérés sur 0gr,2058 et 0gr,1751 leur en firent trouver 76,97 et 76,41 0/0. Ils en conclurent qu'ils avaient affaire à un pentacétate de glucose, ce que confirma M. Franchimont en en prenant le poids moléculaire. Cet auteur observa de plus que ce dernier éther diffère du pentacétate à point de fusion élevé par un plus grand pouvoir rotatoire à droite et une plus grande solubilité dans l'eau et l'alcool, et, point important, qu'on transforme l'éther fondant à 134° en éther fondant à 112° en le chauffant avec du chlorure de zinc (1).

J'arrive maintenant à mes recherches.

En éthérifiant le glucose par l'acide acétique anhydre en présence d'acétate de soude ou de chlorure de zinc, je remarquai que les produits de deux opérations conduites de la même manière différaient beaucoup pour peu qu'on modifiât les proportions des sels, celui de zinc notamment. Chaque sel donne donc, employé à doses différentes, non une acétine unique, mais un mélange de plusieurs. C'est à isoler et à caractériser chacune d'elles que je me suis appliqué.

Si on se sert de quantités graduellement croissantes de sels, voici ce qu'on observe. Avec la dose minima nécessaire pour obtenir un produit cristallisé, soit environ 0gr,05 d'acétate de soude ou 0gr,011 de chlorure de zinc pour 3 grammes de glucose déshydraté et 12 grammes d'anhydride acétique, les deux sels donnent une même

(1) Lors de la présentation de mon travail à l'Académie des sciences et à la Société chimique, je ne connaissais des recherches de M. Franchimont que ce qu'il avait publié en 1879. Ce savant ayant bien voulu m'adresser ses notes parues en 1892 et 1893 dans le *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, je viens de les résumer aussi fidèlement que possible pour bien établir la part qui revient à chacun dans cette étude des éthers pentacétiques du glucose.

acétine, légèrement dextrogyre. Avec plus de sels, le pouvoir rotatoire dextrogyre augmente, mais dans des limites fort différentes pour chacun d'eux, soit 4 ou 5 fois moins avec l'acétate de soude qu'avec le chlorure de zinc; en même temps aussi augmente le rendement. On a obtenu, par exemple, avec 0gr,05, 0gr,10, 0gr,25 d'acétate de soude: 0gr,32, 1gr,14, 2gr,20 de produit $a_D + 4°$; 3gr,45 $a_D + 8°$ avec 0gr,75, et 5gr $a_D + 15°$ avec 1gr,50 du même sel. Le pouvoir dextrogyre a alors atteint son maximum pour l'acétate de soude. Avec 0gr,011 de $ZnCl^2$, on a obtenu 0gr,48 de produit $a_D + 6°$; 1gr,35 $a_D + 24°$ avec 0gr,018 $ZnCl^2$; 1gr,95 $a_D + 33°$ avec 0gr,02 $ZnCl^2$; 3gr,75 $a_D + 36°$ avec 0gr,05 $ZnCl^2$, et avec 0gr,10, 0gr,20, 0gr,40 $ZnCl^2$, un même poids de 5 grammes produits ayant respectivement $a_D + 40°$, $a_D + 54°$, $a_D + 72°$ (1).

Si enfin on chauffe de nouveau un des produits précédents avec de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc, on observe que le point de fusion s'abaisse pour ceux dont le pouvoir rotatoire était faible, tandis qu'il s'élève pour les autres; mais pour tous la rotation à droite augmente.

De ces mélanges on retire trois éthers pentacétiques du glucose que, pour les distinguer, j'appellerai pentacétines α, β, γ.

Pentacétine α. — Cette pentacétine est celle qui se forme à peu près exclusivement quand on chauffe le glucose déshydraté avec l'anhydride acétique et des traces de chlorure de zinc ou de petites quantités d'acétate de soude. Le rendement est toujours faible avec le premier sel, et si peu qu'on en augmente la dose, la pentacétine α s'obtient mélangée de fortes quantités des deux autres isomères. Il n'en est plus de même avec l'acétate de soude. Avec 1gr,50 de ce sel pour 3 grammes de glucose déshydraté et 12 grammes d'anhydride acétique, on obtient le rendement maximum de pentacétine α, soit 5 grammes de produit cristallisé contenant environ 1 gramme d'acétine β. Quand la réaction est terminée, on précipite par l'eau, on triture le produit avec de la soude étendue jusqu'à neutralisation, et, après lavage à l'eau distillée, on le dessèche. On le dissout alors dans 10 à 12 parties d'alcool à 95° bouillant. Par refroidissement il se dépose des aiguilles soyeuses qu'on fait encore recristalliser une fois ou deux jusqu'à ce que leur

(1) Si on neutralise la liqueur d'où s'est déposé le produit cristallisé et qu'on agite avec du chloroforme, celui-ci s'empare d'acétines qu'on obtient en distillant et évaporant la solution chloroformique à siccité. Plusieurs saponifications sulfuriques de ces produits m'ont donné des chiffres différents. La cryoscopie de l'un d'eux dont le pouvoir rotatoire était de $a_D + 54°$ a donné $M = 354$; trouvé 66 0/0 d'acide acétique par saponification sulfurique.

pouvoir rotatoire cesse de baisser. La pentacétine α est alors pure. Quant à la pentacétine β qui l'accompagnait, étant plus soluble, elle reste dans les eaux-mères.

La pentacétine α est l'ancien octacétyldiglucose de Franchimont (1879), de Herzfeld (1879), de Ervig et Kœnigs (1889), qui a été enfin reconnu pentacétate par Franchimont (1892).

La pentacétine α fond à 130°. Très peu soluble dans l'eau froide, elle l'est légèrement dans l'eau bouillante où elle se liquéfie avant de se dissoudre. Elle est soluble à 15° dans 76 parties d'alcool à 95° (1); 47 parties d'éther et 7 parties de benzène. Le chloroforme la dissout en toutes proportions.

Son pouvoir rotatoire, pris dans le chloroforme, a été trouvé voisin de $a_D = +4°$, soit plus exactement $a_D = +3°,66$ ($p = 1^{gr},50$; $v = 11^{cc}$; $a = 1°$). Il est plus faible dans le benzène : $a_D = +2°,8$ ($p = 1^{gr}$; $v = 13^{cc}$; $a = 0°,43$).

Cette pentacétine peut être sublimée quand on la chauffe dans le vide un peu au-dessus de son point de fusion, comme M. Franchimont l'avait le premier reconnu.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^6O)(C^2H^4O^2)^5$.
C	49.42	49.23
H	5.72	5.64

En la saponifiant par l'acide sulfurique, j'ai trouvé 77.40 et 76.40 d'acide acétique (Calculé 76.92 0/0).

Pour opérer cette saponification, on a chauffé en matras scellé $1^{gr},50$ de pentacétine avec 30 centimètres cubes d'acide sulfurique à 25 p. 1000. Après quatre heures à 100° on a titré l'acidité de la liqueur qui était absolument limpide et incolore. Elle neutralisait *avant* $53^{cc},6$ d'eau de baryte; *après* $120^{cc},5$. La différence, $66^{cc},9$ correspond à $0^{gr},936$ SO^4H^2 ou $1^{gr},146$ $C^2H^4O^2$, soit 76.4 0/0 d'acide acétique.

D'autre part, le raoultage de la pentacétine α, en solution dans l'acide acétique cristallisable, m'a donné un poids moléculaire M = 407.

$$P = 7,57; \qquad C = 0°,725$$

d'où $$M = \frac{TP}{C} = 407, \qquad \text{(calculé } M = 390).$$

Pentacétine β. — La pentacétine β est le produit principal de la réaction avec le chlorure de zinc, comme la pentacétine α l'est avec

(1) M. Franchimont avait trouvé 121,7 parties d'alcool absolu à 19°.

l'acétate de soude. La dose de $0^{gr},30$ de $ZnCl^2$ pour 3 grammes de glucose déshydraté est celle qui m'a le mieux réussi : la réaction commence vers 80°, on retire alors du feu et le thermomètre monte rapidement à 132° ; on chauffe encore quelques instants jusqu'à dissolution complète du sel de zinc, puis on précipite par l'eau, comme précédemment, la liqueur refroidie. On a alors un mélange qui contient les trois pentacétines, mais où domine β, et comme c'est la plus soluble dans l'alcool et l'éther, elle est relativement facile à isoler. On dissout donc ce mélange dans 10 à 12 fois son poids d'alcool à 95° bouillant. La première cristallisation qui se forme par refroidissement est faiblement dextrogyre et fond un peu avant 130° ; elle est surtout composée de la pentacétine α, qui est la moins soluble. En concentrant ensuite la solution, on obtient successivement des cristallisations (où domine d'abord la pentacétine γ), dont le pouvoir rotatoire voisin de $a_D = +100°$, et le point de fusion de 110° décroissent peu à peu jusqu'à devenir constants. On a alors la pentacétine β.

On peut encore la préparer, quoique moins avantageusement, avec le produit obtenu à l'aide de l'acétate de soude employé à haute dose ; mais, dans les deux cas, il est toujours assez malaisé de la purifier des dernières traces des autres isomères qui viennent abaisser ou élever son pouvoir rotatoire de 1 ou 2 degrés, selon qu'on est parti du mélange qui contient en dernier lieu les pentacétines α ou γ.

La pentacétine β cristallise en fines aiguilles fusibles à 86°. Obtenue de son mélange avec α, elle a présenté, en solution dans le chloroforme, un pouvoir rotatoire $\alpha_D = +59°$ ($p = 0^{gr},70$; $v = 11^{cc}$; $a = +7°,5$). Pour celle qui avait été isolée de γ, on a trouvé : $a_D = +61°,8$ ($p = 1^{gr}$; $v = 11^{cc}$; $a = +11°,25$).

Cette dernière, en solution dans le benzène, avait $a_D = +57°$ ($p = 1^{gr}$; $v = 11^{cc}$; $a = +9°,50$).

La pentacétine β est soluble à 15° dans 21,8 parties d'alcool à 95° ; 12,7 parties d'éther ; 2,3 parties de benzène et en toutes proportions dans le chloroforme.

Comme la pentacétine α, on peut la sublimer sans décomposition dans le vide.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^2O)(C^2H^4O^2)^5$.
C....................................	49.33	49.23
H....................................	5.67	5.64
Ac. acétique par saponification sulfurique.	77.20-76.40	76.92
Poids moléculaire (en solution acétique)...	M = 403	390

Pentacétine γ. — Si on maintient pendant quelques minutes à l'ébullition dans 2 parties d'acide anhydre les éthers précédents additionnés de 1/20ᵉ de chlorure de zinc, on les transforme en un nouvel isomère, la pentacétine γ; la pentacétine α se changeant d'abord en pentacétine β. Après précipitation par l'eau et lavage, on dissout le produit à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en belles aiguilles; la pentacétine β, qui a pu échapper à la réaction, reste dans l'eau-mère alcoolique.

La pentacétine γ fond à 111° (1). C'est la plus dextrogyre des trois: $a_D = +101°,75$ en solution chloroformique ($p = 1^{gr}$; $v = 11^{cc}$; $a = +18°,5$).

En solution dans le benzène, elle a présenté un pouvoir rotatoire moindre : $a_D = +99°$ ($p = 1^{gr}$; $v = 12^{cc}$; $a = +16°,50$).

Les trois pentacétines ont donc, quoique à un degré différent, un pouvoir rotatoire moindre dans le benzène que dans le chloroforme.

Les solubilités de la pentacétine γ sont intermédiaires entre celles des deux autres isomères; elle se dissout à 15° dans 53 parties d'alcool à 95°; dans 36 parties d'éther et dans 6,1 parties de benzène. Le chloroforme la dissout en toutes proportions.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^6O)(C^2H^4O^2)^5$.
C	49.41	49.23
H	5.74	5.64
Ac. acétique par saponification sulfurique.	76.40-76.75	»

Poids moléculaire (en solution acétique) M = 421.

J'ajouterai que les trois pentacétines réduisent la liqueur de Fehling et que lorsqu'on les saponifie par l'acide sulfurique au 1/40ᵉ, les liqueurs présentent exactement le même pouvoir rotatoire à droite, très sensiblement celui du glucose ordinaire, soit pour $1^{gr},50$ de chaque acétine saponifiée et un volume de 40 centi-

(1) MM. Erwig et Kœnigs n'ayant pas indiqué le poids précis du chlorure de zinc qu'ils ont employé, le produit qu'ils ont obtenu a pu être soit la pentacétine γ, soit un mélange de pentacétines α et β. J'ai eu un semblable mélange commençant à fondre vers 110° et marquant $a_D + 1F°$ environ dans la première cristallisation dans quelques parties d'alcool du produit de la réaction de 3 grammes de glucose avec $0^{gr},05$ de chlorure de zinc. D'autre part les auteurs disent que leur pentacétylglucose est fortement dextrogyre (sans rien spécifier de plus) ce qui tendrait à faire admettre que c'est la pentacétine γ qu'ils ont eue entre les mains.

mètres cubes : $a = +1°,50'$ (1°,83). Le glucose formé (considéré comme anhydre) pesant théoriquement 0gr,692, on a donc (avec un tube de 2 décimètres) :

$$a_D = \frac{40 \times 1,83}{2 \times 0,692} = 52°,5.$$

Le glucose de ces solutions a pu être obtenu facilement cristallisé par précipitation de la baryte par l'acide sulfurique, évaporation de la liqueur en sirop et traitement par l'éther pour enlever la plus grande partie de l'acide acétique restant ; le résidu abandonné à lui-même ne tarde pas à cristalliser en choux-fleurs, sous l'aspect connu du glucose ordinaire.

Si donc le glucose est sous un autre état dans chacun des trois éthers pentacétiques du glucose, ce qui n'est pas inadmissible, il revient à son état initial quand on le régénère de ces composés. Comme il n'est pas prouvé que demain on ne trouvera pas encore une quatrième, une cinquième... pentacétine, je m'abstiendrai de tirer de ces cas d'isomérie des conclusions peut-être prématurées. Je renverrai ceux que cette question intéresse à la longue discussion à laquelle s'est déjà livré M. Franchimont, alors qu'il ne connaissait que deux pentacétates de glucose (1).

Il reste encore à élucider l'action du chlorure de zinc et de l'acétate de soude dans l'éthérification acétique du glucose. On sait que Liebermann et Franchimont ont employé ces sels comme déshydratants : or, il est bien difficile d'admettre que 0gr,05 d'acétate de soude ou 0gr,01 de chlorure de zinc agissent comme tels en présence de la grande quantité d'eau que la réaction sur 3 grammes de glucose rend libre. Cependant, si une faible dose de ces sels est utile pour activer l'éthérification du glucose, on a vu qu'il faut l'élever notablement pour donner le rendement maximum en pentacétines, et l'hypothèse de la déshydratation admissible à la rigueur avec 1gr,50 d'acétate de soude ne le paraît guère avec 0gr,10 de chlorure de zinc.

Je me suis demandé si, dans le cas du chlorure de zinc, il ne se formerait pas d'acide chlorhydrique qui viendrait faciliter la combinaison de l'acide acétique avec le glucose, comme il le fait pour l'acide acétique et l'alcool, action bien connue que la thermochimie explique (2). Or, en ajoutant à 12 grammes d'anhydride

(1) *Loc. cit.*, 1893, p. 310.
(2) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *Chimie organique*, t. 2, p. 227.

acétique 1 goutte d'acide chlorhydrique correspondant à environ 0gr,016 ClH, j'ai obtenu en cinq minutes, à 134°, l'éthérification de 3 grammes de glucose. Le produit de la réaction, pesant 3gr,88 et formé surtout d'acétines inférieures, m'a donné 0gr,50 de produit cristallisé $a_D = +18°$. J'ai alors employé le chlorure acétique, qui en présence d'eau produit HCl et, avec 0gr,048, j'ai obtenu (toujours avec les mêmes proportions de glucose et d'anhydride) 3gr,79 d'éthers du glucose, dont 1gr,70 de pentacétines cristallisées $a_D = +48°$.

D'autre part, en chauffant les pentacétines α et β avec l'anhydride acétique en présence d'acide chlorhydrique ou de chlorure acétique (0gr,15 à 0gr,20 pour 2 gr. d'acétine et 4 gr. d'anhydride), je n'ai pu constater leur transformation en acétine à pouvoir rotatoire plus élevé; d'où il résulterait que le chlorure de zinc agit et par HCl, et par lui-même. Dans le premier cas, aux faibles doses auxquelles il ne produit que des acétines inférieures amorphes, en même temps que de la pentacétine α cristallisée, on peut le supposer décomposé, ce que vient corroborer le fait que le chlorure de zinc donne avec le saccharose les éthers acétiques du glucose et du lévulose. Dans le second cas, le chlorure de zinc agirait pour son propre compte, quand il provoque la transformation isomérique de la pentacétine α en pentacétines β et γ et celle de la pentacétine β en pentacétine γ. C'est là une de ces actions de contact difficiles à expliquer et qui laissent la question toujours ouverte.

N° 49. — Des produits de l'oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol ; par M. A. ROSENSTIEHL.

En traitant le tétraméthyldiamidodiphénylhydrol par les agents oxydants, on s'attend à obtenir la cétone correspondante. Il y a, en effet, entre ces deux corps la relation suivante (le symbole A représente le groupe $(CH^3)^2Az.C^6H^4$) :

$$A^2{=}C{<}^{OH}_{H}, \qquad\qquad A^2{=}C{=}O.$$

Tétraméthyldiamidodiphénylhydrol. Tétraméthyldiamidodiphénylcétone.

C'est ce qui a lieu quand on chauffe à 125° une solution sulfurique de cet hydrol. Il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme la cétone correspondante ; on trouve les 2/3 de la quantité théorique.

Quand on emploie le bioxyde de plomb la réaction se passe autrement.

A de l'hydrol dissous dans la quantité théorique d'acide chlor-

hydrique et additionné d'acide acétique en excès, on ajoute deux fois son poids de bioxyde de plomb en suspension dans l'eau. On a soin d'opérer sur du liquide bien refroidi. Aussitôt la liqueur, d'un bleu très riche, vire au vert jaunâtre vif; puis une effervescence se produit, il se dégage de l'acide carbonique. On verse dans un excès de soude caustique qui précipite l'oxyde de plomb, ainsi que les dérivés amidés, et on épuise par le benzène le précipité desséché. Par la concentration ou par l'addition de ligroïne, il se sépare des cristaux incolores, que l'on purifie par des cristallisations dans le chloroforme mélangé d'alcool.

On obtient ainsi des cristaux d'un jaune pâle qui donnent pour la combustion les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{20}Az^2$.
C	79.70	80.00
H	8.20	8.30

Ce corps fond à 190-195°, est peu soluble dans l'alcool et la ligroïne, très soluble dans le benzène et le chloroforme.

C'est la tétraméthylbenzidine $\begin{array}{l} C^6H^4.Az.(CH^3)^2 \\ | \\ C^6H^4.Az.(CH^3)^2 \end{array}$ ou plus simplement A-A, que nous avons découverte (1), M. Alfred Bourgeois et moi, en 1880, parmi les produits de la sulfonation de la diméthylaniline.

Cette même réaction a été retrouvée après nous par MM. Michler et Pattinson (2) en 1881.

Pour identifier la benzidine obtenue par oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol, elle a été comparée avec celle préparée par M. Bourgeois et moi en 1880. Mieux que l'analyse, deux réactions caractéristiques démontrent cette identité.

La première, découverte par M. Alfred Bourgeois, consiste à dissoudre la tétraméthylbenzidine dans un mélange de 1 partie d'acide nitrique et de 9 parties d'eau, en volume; cette dissolution se fait rapidement et à une température peu élevée (3). Le liquide, limpide au début, se remplit par refroidissement de fines aiguilles orangées.

C'est la benzidine dinitrée, d'après MM. Michler et Pattinson, remarquable par son mode de formation.

La deuxième réaction caractéristique est due à M. Ch. Lauth (4).

(1) *Bull. Soc. ind. de Rouen*, 1882. Voy. p. 514 pour la date du dépôt (17 mai 1880) et p. 501 pour le texte publié le 4 août 1882.

(2) *D. ch. G.*, t. 14, p. 2161.

(3) *Bull. Soc. ind. de Rouen*, 1882, p. 503.

(4) *Comptes rendus*, t. 111, p. 886.

Elle consiste à traiter la solution chlorhydrique de la tétraméthylbenzidine par le perchlorure de fer. On obtient un précipité cristallisé formé par une matière colorante verte, aussi fugace que belle, et qui ne colore que la soie. C'est sans doute cette matière colorante qui donne sa couleur verte au produit brut de l'oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol.

La formation de benzidine tétraméthylée aux dépens de cet hydrol est encore plus remarquable que celle qui résulte de l'oxydation de la diméthylaniline. Dans ce dernier cas, l'agent oxydant enlève l'atome d'hydrogène situé en para, dans 2 molécules de cette amine tertiaire, selon l'équation :

$$\underset{\text{2 mol diméthylaniline.}}{2(AH)} + O = \underset{\text{Benzidine tétraméthylée.}}{A\text{-}A} + H^2O.$$

Tandis que dans le cas du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol, c'est le carbone méthanique qui se trouve enlevé, avec formation d'eau et d'acide carbonique

$$\underset{\text{Tétraméthyldiamidodiphénylhydrol.}}{\begin{matrix}A \\ A\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OH \\ H\end{matrix}} + O^2 = H^2O + CO^2 + \underset{\text{Tétraméthylbenzidine.}}{\begin{matrix}A \\ | \\ A\end{matrix}}.$$

On voit quelle est la remarquable stabilité de ce groupe A ou $C^6H^4.Az.(CH^3)^2$, qui traverse sans altération des réactions oxydantes capables de transformer le carbone en acide carbonique.

N° 50. — De l'instabilité du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol; par M. A. ROSENSTIEHL.

J'ai fait voir, il y a quelques mois (1), que la leucobase de l'auramine est décomposée à froid par les acides en ammoniaque et en tétraméthyldiamidodiphénylhydrol et, à cette occasion, j'ai indiqué en passant ce fait, qu'en prolongeant la réaction, l'hydrol lui-même est détruit et que le produit principal de la réaction se trouve être la leucobase du violet hexaméthylé, c'est-à-dire l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane. J'avais annoncé l'intention de rechercher les autres produits de cette remarquable décomposition, qui est en même temps une synthèse.

Ce travail a été fait dans l'intervalle par M. Hugo Weil (2), qui

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 11, p. 405; 5 mai 1894.

(2) *D. ch. G.*, t. 28, p. 3316; 17 novembre 1894.

confirme la formation de la leucobase du violet hexaméthylé et constate en outre la formation de diméthylamidobenzaldéhyde. La découverte de ce deuxième terme permettant d'écrire l'équation complète, je ne reviendrais pas sur ce sujet, si je n'avais à ajouter quelques faits qui font ressortir l'instabilité du tétraméthyldiamido diphénylhydrol.

L'auteur, en effet, emploie la chaleur pour opérer la réaction dont il est question ici.

Quand il se sert d'acides minéraux, il faut plusieurs jours d'ébullition au cohobateur; s'il emploie de l'acide acétique, il lui faut moins de temps. L'hydrol disparait après quelques heures de chauffe au bain-marie.

Disons d'abord que les acides en excès semblent être un obstacle à la réaction; mais, d'autre part, ils sont indispensables, car ils assurent la solubilité de l'hydrol dans l'eau.

Moins il y a d'acide en excès, et moins cet acide est énergique, plus la réaction est rapide. Elle s'opère déjà à froid, et c'est là le point le plus curieux selon moi.

Une dissolution étendue, à 8 grammes par litre, par exemple, de chlorhydrine $A=C<^{H}_{Cl}$, abandonnée à elle-même en flacon bouché, s'affaiblit de moitié du jour au lendemain.

Par un essai de teinture quantitatif on s'assure qu'il ne reste plus que 4 grammes d'hydrol au litre, seize heures après que la dissolution a été faite, à froid. Mais il faut pour cela que la dissolution ne renferme pas d'excès d'acide, et ce fait explique pourquoi la réaction, après avoir marché très vite au début, se ralentit ensuite : c'est qu'il y a de l'acide mis en liberté.

$$2\left(A^2=C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown H}\right)=ClHA\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\diagup O}{\diagdown H}+A^3\equiv C\text{-}H+ClH.$$

L'acide ne se combine pas à la leucobase $A^3\equiv C=H$, il reste libre, et celle-ci se dépose sur les parois du flacon, en forme d'enduit, d'une blancheur nacrée, facile à recueillir et que l'on obtient pur par une cristallisation dans la ligroïne.

Mais si on a soin d'ajouter un peu d'acétate de soude à la liqueur, l'acide chlorhydrique est remplacé à mesure par l'acide acétique, et la décomposition marche plus vite. Il faut quelques jours en été, quelques semaines en hiver, pour faire disparaître les dernières traces d'hydrol.

Le rendement est théorique.

100 parties de tétraméthyldiamidodiphénylhydrol produisent

65 0/0 de leucobase du violet hexaméthylé d'après mes expériences. D'autre part, M. Weil a obtenu 18 0/0 de diméthylamidobenzaldéhyde.

L'équation ci-dessus demande :

	Calculé.	Trouvé.
Hexaméthyltriamidotriphénylméthane...	69.00 %	65.00 %
Diméthylamidobenzaldéhyde............	27.60	18.00
	96.60	83.00

On voit qu'en réunissant les résultats obtenus par moi à ceux de M. Weil, on retrouve plus de 80 0/0 des produits de la réaction. Le déficit porte surtout sur l'aldéhyde. Mais si on veut tenir compte d'une part de l'altérabilité de ce dernier corps et de sa facilité de se condenser sur lui-même pour se polymériser, on ne peut s'empêcher de convenir que la réaction que l'hydrol subit en présence de l'eau et des acides, est une des plus simples que nous puissions rencontrer, eu égard à la complexité des molécules en présence. Ici, comme dans l'exemple de la note précédente, cette simplicité est due à la remarquable stabilité du groupe A ou $(CH^3)^2Az.C^6H^4$, qui se déplace d'une pièce pour former des composés eux-mêmes robustes, tels que A-A et $A^3\equiv C-H$, la benzidine tétraméthylée et l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane.

N° 51. — Sur l'oxydation du tannin de la pomme à cidre; par M. L. LINDET.

En 1893, j'ai publié dans un journal technique (1) les résultats des recherches que je venais de poursuivre sur la coloration que prend le jus et le marc de pommes au cours de la fabrication du cidre, et j'ai annoncé à cette époque que les conditions d'oxydation du tannin, contenu dans les pommes correspondent exactement aux conditions d'existence d'un ferment soluble qui présiderait à cette oxydation même. On ne connaissait alors aucune diastase à fonction oxydante, et j'ai attendu pour exposer ce fait à la Société chimique, de pouvoir renouveler en 1894 une partie de mes expériences. D'autres occupations m'ont distrait de ces études, et je n'en publierais peut-être pas encore les résultats, si M. G. Bertrand n'avait pas fait connaître une diastase oxydante, la laccase, qu'il est parvenu à caractériser dans le latex de l'arbre à laque et s'il n'avait pas annoncé qu'un grand nombre de plantes renfermaient des diastases de ce genre (2).

(1) *Le Cidre*, 1893, p. 150.
(2) *Comptes rendus*, t. 120, p. 266.

La teinte rouge que prend la pomme quand on la coupe, quand on la râpe, ou quand on la broie, que prend également le jus au sortir du pressoir, et qui est nécessairement due à l'oxydation du tannin, ne se produit que si la pomme ou le jus se trouvent dans les conditions ordinaires d'action des ferments solubles. Il est facile en effet de constater que la pomme une fois cuite, que le jus une fois bouilli ne rougissent plus à l'air; il est facile de constater également, quand on écrase, dans de l'alcool bouilli, des pommes dont on a eu soin au préalable d'éliminer l'air par l'action du vide, que le liquide alcoolique, à peine teinté de jaune, ne prend pas à l'air une couleur plus foncée. Ces faits ne peuvent s'expliquer qu'en admettant l'existence d'un ferment soluble, présidant à l'oxydation et dont la chaleur ou l'alcool ont détruit les propriétés.

Cette existence permet de se rendre compte de la rapidité avec laquelle une pomme coupée, broyée ou râpée rougit à l'air. Le tannin est localisé dans des cellules spéciales, comme l'a montré dernièrement Mlle Mayoux (1), le ferment soluble, également, et tous deux, au moment où le tissu est déchiré, se trouvent brusquement mis en contact; le tannin s'oxyde, d'abord aux dépens de l'air dont M. Livache a montré les méats intercellulaires gonflés, puis aux dépens de l'air atmosphérique. On peut même provoquer cette oxydation dans le tissu même de la pomme; il suffit de la meurtrir en la laissant tomber à terre, en la frappant avec un corps dur ou en la comprimant même entre les doigts; on trouve alors, après quelques heures, dans l'intérieur du fruit des plages colorées, qui ne sont, en aucune façon produites par la pourriture. Au contraire si l'on casse une pomme entre les mains, on réussit ainsi à décoller les cellules sans les briser, et l'on constate que le tissu rougit avec beaucoup plus de lenteur que s'il avait été tranché au couteau. Si l'on coupe une pomme au moyen d'un couteau de platine ou d'argent on détermine une oxydation plus rapide que si on la coupe avec un couteau d'acier, parceque ceux-là sont moins tranchants et déchirent davantage le tissu.

On sait que les ferments solubles ont la singulière propriété de s'insolubiliser momentanément sur les corps qu'ils sont appelés à transformer; le ferment de la pomme, que, généralisant la dénomination adoptée par M. Bertrand, je considérerai comme une *laccase* agit de cette façon vis-à-vis du tannin qui est retenu dans son tissu. On peut en effet laver des tranches de pommes, à l'eau bouillie, jusqu'à ce que les liquides ne se colorent plus par les sels

(1) *Ann. de l'Université de Lyon*, t. 6.

de fer, et voir ces tranches, qui jusque-là étaient incolores, prendre aussitôt qu'elles sont exposées à l'air, la teinte rouge caractéristique.

Le tannin ne s'oxyde pas seulement dans le jus au moment où celui-ci sort du pressoir; il s'oxyde également sur le marc, et il se fixe à la cellulose que celui-ci renferme par un véritable phénomène de teinture, comme il se fixe sur le coton, sur la toile, sur le bois, en colorant ceux-ci d'une belle teinte cachou. La matière azotée de la pomme se combine en grande partie au tannin, s'insolubilise sur le marc, et y insolubilise le tannin. Celui-ci, réparti ainsi dans toute la masse spongieuse, présente à l'air, une large surface d'oxydation.

Le phénomène d'oxydation est accompagné d'un dégagement d'acide carbonique, et quand on abandonne dans une cloche, placée sur le mercure, soit des tranches de pommes, soit de la pulpe, soit des éponges imbibées de jus, on voit le produit rougir et on reconnait qu'il y a eu dans la cloche absorption d'un certain volume d'oxygène et dégagement d'un volume sensiblement égal d'acide carbonique. Le phénomène se produit avec la même intensité, quand le jus que l'on répand sur les éponges stérilisées a été filtré à la bougie de porcelaine, quand le jus ou la pulpe a été additionné d'essence de moutarde; l'action oxydante ne peut donc être attribuée au développement d'un ferment figuré. D'autres antiseptiques, comme l'acide salicylique, diminuent dans une certaine mesure, la marche du phénomène; le chloroforme ralentit l'oxydation; les sels de mercure l'arrêtent nettement. Ces faits ont été observés maintes fois vis-à-vis d'autres diastases; on sait que le chloroforme les insolubilise légèrement et que les sels de mercure les précipitent. Quand on fait varier l'acidité ou l'alcalinité des jus, on fait varier également la vitesse d'oxydation; ce sont là les conditions générales de l'action des ferments solubles.

Quand on substitue au jus naturel du jus bouilli, celui-ci reste incolore et ne donne lieu à aucun échange de gaz; mais on peut faire reprendre à ce jus ses propriétés naturelles, en y introduisant le ferment soluble, c'est-à-dire le précipité que l'on obtient en traitant du jus non bouilli par une quantité convenable d'alcool.

J'ai, comme l'a fait M. Bertrand pour la laccase, cherché à provoquer l'oxydation du pyrogallol, en présence d'un jus de pommes, et j'ai obtenu, comme lui, de la purpurogalline; le même jus, cuit au préalable, et additionné d'acide pyrogallique ne s'est même pas coloré sous l'action d'un courant d'air prolongé.

N° 52. — Sur le dosage volumétrique des métaux; par M. H. LESCŒUR.

M. L. Barthe donne dans l'un des derniers numéros du *Bulletin* (1) un procédé pour doser l'acide libre et le métal dans un sel de zinc renfermant de l'acide en excès. Il emploie dans ce but la liqueur alcaline normale et deux indicateurs, la phtaléine de phénol et la matière colorante de la rose trémière. Il attribue au précipité formé par la solution alcaline dans le sel de zinc, au moment où la phtaléine de phénol vire au rose, la composition d'un sel basique, tel que $(ZnO)^4SO^4Zn$. D'où la nécessité de multiplier par $\frac{5}{4}$ le nombre de centimètres cubes de la solution normale de potasse pour calculer le métal de la façon usitée en volumétrie.

Depuis plusieurs années j'emploie, pour le dosage volumétrique des métaux dans les sels en présence d'un excès d'acide, une méthode presque identique à celle de M. Barthe (2). Comme indicateur, je me sers simultanément de l'orange de méthyle (orangé Poirrier, n° III) et de la phtaléine du phénol : le premier, indiquant par sa coloration groseille la présence d'un acide libre et se décolorant, par l'addition de l'alcali, au moment précis où la neutralité est atteinte; le second, signalant le moment où de la potasse libre existe dans le mélange et marquant par son virage la fin de la précipitation.

Pour le zinc, je n'ai point observé la formation du sous-sel. L'analyse montre que le produit recueilli au moment marqué par le changement de teinte de la phtaléine, après lavage et dessiccation, est de l'oxyde de zinc. Peut-être les lavages, effectués après précipitation, ont-ils détruit le sel basique? L'expérience suivante montre qu'il n'en est rien et met à néant l'hypothèse de M. Barthe.

1 gramme de sulfate de zinc de commerce, titré avec la solution normale de soude caustique, a exigé 6 centimètres cubes de liqueur pour faire virer la phtaléine (résultat qui ne correspond qu'à $0^{gr},861$ de $ZnSO^4.7H^2O$). Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau bouillante et redissous dans l'acide chlorhydrique. Or, d'une part, les *eaux de lavage ne contiennent pas de zinc;* de l'autre, la *solution chlorhydrique ne renferme pas d'acide sulfurique.*

(1) L. BARTHE, Sur le dosage volumétrique des sels minéraux de zinc [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 000].

(2) H. LESCŒUR, Recherches sur la dissociation des sels hydratés [*Ann. Chim. Phys.* (7), t. 4, p. 213].

Le précipité est donc bien de l'oxyde de zinc exempt de sulfate.

La méthode, d'ailleurs, n'en devient que plus simple, aucune correction n'étant nécessaire et les liqueurs normales de soude et de zinc s'équivalant volumétriquement.

N° 53. — Quantité de fer contenue dans l'urine ; par M. Louis LAPICQUE.

Il est généralement admis que l'urine de l'homme et des mammifères contient une quantité de fer, petite à la vérité, mais appréciable pourtant. Le traité classique de Neubauer et Vogel, par exemple, donne les chiffres suivants pour l'urine de l'homme : de 3 à 11 milligrammes par litre, en moyenne 7 milligrammes (1).

Hamburger (2) a trouvé dans l'urine de deux femmes respectivement $0^{gr},0101$ et $0^{gr},0156$ comme quantité de fer éliminée quotidiennement ; ces chiffres concordent très bien, comme le fait remarquer l'auteur, avec les précédents.

Hamburger a, d'autre part, trouvé chez un chien de 8 kilogrammes, dans les conditions ordinaires, une élimination quotidienne de $0^{gr},0036$ (3).

Dietl, chez le chien également, mais, il est vrai, avec un régime aussi pauvre en fer que possible, en trouva une quantité beaucoup plus petite, $0^{gr},0017$ et $0^{gr},0019$ *par litre* d'urine, pour un animal pesant 6 kilogrammes (4).

Le procédé qui aurait été employé par Magnier n'est pas indiqué dans les *Berichte*. Les analyses de Hamburger et celles de Dietl ont été faites par la méthode de Margueritte, c'est-à-dire volumétriquement au moyen d'une solution de permanganate.

Socin, au contraire, qui procéda suivant la méthode recommandée par Bunge, c'est-à-dire par pesée du fer précipité à l'état de phosphate, n'a pu trouver dans l'urine des chiens, normale, filtrée, que des *traces impondérables de fer* (5).

(1) La référence de ces chiffres est ainsi donnée : MAGNIER, *D. ch. G.*, t. 7. — J'ai rencontré plusieurs fois, dans des mémoires soit allemands, soit français, cette citation de Magnier, avec toujours la même référence aux *Berichte*. Les *Berichte* ne contiennent qu'une analyse signée d'Henninger et qui renvoie à l'*Académie des sciences;* il m'a été impossible de trouver le travail original, ni à la séance indiquée, ni ailleurs.

(2) *Prager Vierteljahresschrift*, 1876, analysé dans *Jahresb. für Thierchemie*, 1876, p. 219.

(3) *Zeit. phys. Ch.*, 1878, t. 2.

(4) *Académie des sciences de Vienne*, 1875, analysé dans *Jahresb. für Thierchemie*, 1875, p. 84.

(5) *Zeit. phys. Ch.*, 1891, t. 15.

Maly est cité par Lambling (1) comme n'admettant pas la présence normale du fer dans l'urine ; je n'ai pas pu me procurer le travail original auquel renvoie Lambling.

La question n'est donc pas résolue ; comme j'avais besoin d'être fixé sur ce point, j'ai fait quelques recherches sur l'urine de l'homme.

La quantité de fer que l'on pourrait trouver en tout cas étant très petite, l'emploi du procédé colorimétrique que j'ai antérieurement présenté et soutenu devant la Société chimique me paraissait indiqué. Mais une vérification préalable s'imposait. J'avais reconnu que, dans les conditions où j'opère, la présence de petites quantités d'acide phosphorique, jusqu'à 12 milligrammes, n'a pas d'influence. Mais, dans les cendres de l'urine, relativement à 1 milligramme de fer, il fallait s'attendre à rencontrer l'acide phosphorique par décigrammes. J'ai cherché alors ce qui se passe quand on fait réagir le sulfocyanate d'ammoniaque sur de petites quantités d'un sel ferrique en présence de beaucoup d'acide sulfurique et d'une quantité croissante d'acide phosphorique.

En comparant au colorimètre les mélanges suivants à un même étalon de verre, j'ai observé les épaisseurs indiquées dans la dernière colonne du tableau :

SULFATE ferrique à 1mgr de Fe pour 20cc.	ACIDE SULFURIQUE concentré.	SOLUTION phosphate de potasse contenant 5mgr,4 de l'h^2O^5 par cent. cube.	EAU.	SOLUTION de sulfocyanate d'ammoniaque à 10 0/0.	ÉPAISSEUR au colorimètre en dixièmes de millimètres.
20cc	2cc	0	5	5	68
20	2	2	3	5	68
20	2	3	2	5	70
20	2	4	1	5	72
20	2	5	0	5	73

C'est-à-dire qu'à partir de 15 milligrammes d'acide phosphorique pour 1 milligramme de fer, la coloration baisse.

Des quantités cinq fois plus considérables d'acide phosphorique ne la font, d'ailleurs, pas baisser beaucoup plus, ainsi que je l'ai vu dans d'autres expériences qu'il est inutile de rapporter ici.

Le dosage colorimétrique est donc inapplicable directement dans les cendres d'urines reprises par l'eau acidulée.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1890, t. **22**.

Pour séparer le fer de ce grand excès de phosphate qui l'accompagne, on peut le précipiter à l'état de phosphate de fer en solution acétique et le recueillir sur un filtre, les phosphates alcalins et alcalino-terreux restant dans la solution.

Voici comment j'ai opéré :

Une quantité assez grande d'urine, 200 ou 300 centimètres cubes (j'ai quelquefois été jusqu'à 500), est évaporée dans une capsule de porcelaine, puis, quand elle est suffisamment concentrée, versée dans une capsule plus petite, additionnée d'un peu d'acide azotique et évaporée à siccité. On peut alors facilement effectuer l'incinération complète simplement sur le bec Bunzen, en chauffant modérément, le nitrate d'urée qui s'est formé aidant beaucoup la destruction de la matière organique ; en ajoutant encore un peu d'acide azotique après avoir laissé refroidir et chauffant de nouveau, on obtient des cendres blanches.

Ces cendres sont reprises par l'eau acidifiée par l'acide sulfurique, ou mieux l'acide chlorhydrique ; on verse dans un verre de Bohême, on ajoute un excès d'ammoniaque, puis on neutralise par l'acide acétique. On ajoute alors une quantité suffisante de la solution acétique d'acétate de soude telle qu'on l'emploie usuellement pour le dosage volumétrique du phosphate dans l'urine, et on met digérer au bain-marie. Le phosphate de fer se précipite sous forme de flocons jaunâtres qui se recueillent facilement sur un petit filtre Berzélius. Dès que toute la liqueur a passé par le filtre, on introduit celui-ci tout entier dans un petit ballon en verre dur, on y ajoute 3 ou 4 centimètres cubes d'acide sulfurique qui le dissolvent presque aussitôt, et on détruit totalement la matière organique par la chaleur et l'acide azotique, en procédant comme je l'ai indiqué pour le sang dans ma première communication (1). On prépare ensuite la liqueur pour la colorimétrie à la façon indiquée dans cette note, en étendant à un volume total de 25 centimètres cubes.

Si, après la combustion effectuée, il reste plus de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique, on incline le ballon sur son support, de façon à faire égoutter au dehors l'acide qui distille dans le col, jusqu'au moment où il n'en reste plus qu'une quantité inférieure à 2 centimètres cubes.

Il est à peine besoin d'ajouter que j'ai éloigné de l'endroit où je fais l'évaporation et la combustion tout ce qui pourrait abandonner des particules ferrugineuses : tous les objets employés, supports, brûleurs, pince, etc., sont en cuivre ; les clous qui n'étaient pas

(1) *Bull. Soc. chim.* 1889.

indispensables dans le voisinage ont été arrachés, et ceux qu'il fallait laisser, comme les crochets qui fixent les conduites de gaz, ont été recouverts d'une couche épaisse de peinture.

Dans ces conditions, quelques recherches effectuées sur des urines prises au hasard ne m'ont donné finalement que des traces de fer tout à fait impondérables ; la liqueur acide additionnée de sulfocyanate ne prenait qu'une teinte rose pâle, certainement plus pâle que ce qu'aurait donné un dixième de milligramme de fer.

Je me suis demandé alors si la précipitation du fer, en si petite quantité, était bien complète, ou bien s'il n'y avait point dans le procédé suivi pour l'incinération quelque cause d'erreurs.

J'ai fait alors les expériences de contrôle suivantes :

1° 25 centimètres cubes d'une solution de phosphate de potasse, contenant $0^{gr},0054$ de Ph^2O^5 par centimètre cube, ont été additionnés de 20 centimètres cubes d'une solution de sulfate ferrique titrée, contenant exactement, pour ce volume, 1 milligramme de fer ; la précipitation, la filtration et la destruction du filtre ayant été effectuées comme il est dit plus haut, j'ai retrouvé, par dosage colorimétrique, $0^{mgr},96$.

Une deuxième opération, faite en ajoutant à la même quantité de liqueur ferrique 5 centimètres cubes d'une solution de phosphate de potasse à $0^{gr},054$ de Ph^2O^5 par centimètre cube, a fait retrouver $0^{mgr},98$ de fer.

La perte dans ces conditions est insignifiante.

2° Dans une des liqueurs filtrées, contenant les cendres d'urine d'où je n'avais pu retirer que des traces de fer, j'ai ajouté 1 milligramme de fer à l'état de sulfate ferrique. Après précipitation, la colorimétrie a indiqué dans les précipités la présence de $0^{mgr},94$ de fer.

3° Dans 300 centimètres cubes d'une urine, dont une autre proportion de même volume n'avait fourni que des traces de fer, j'ajoute $1^{mgr},25$ de fer. L'analyse en donne $1^{mgr},08$, soit 87 0/0 de la quantité mise.

Dans 250 centimètres cubes d'une autre urine, qui ne contenait toujours que des traces de fer, j'ajoute $0^{mgr},50$ de fer. L'analyse en donne $0^{mgr},46$, soit 92 0/0 de la quantité mise.

Il y a donc perte d'un peu de fer dans la série des opérations, mais cette perte, qui est voisine de 1 dixième de milligramme, n'empêcherait pas de trouver le fer dans l'urine, s'il y en avait une quantité réellement appréciable, cette quantité fut-elle de 1 milligramme par litre seulement.

Or, je n'en ai jamais trouvé que des traces. Voici les quantités

d'urine, tant normales que pathologiques, que j'ai mises en œuvre. Il s'agit, en général, d'une portion prélevée sur l'émission des vingt-quatre heures réunies.

Sujet.	Quantité d'urine employée.	Fer trouvé.
Homme sain	200	trace
Autre	300	trace
Autre	250	$0^{mgr},15$
Le même	300	trace
Cardiaque	500	trace
Fébricitant	300	trace
Albuminurique	300	trace
Tuberculeux	250	trace
Malade indéterminé	300	trace

Une seule fois donc, j'ai trouvé une quantité appréciable au colorimètre, bien que très petite. Mais je pense que même cette petite quantité provenait d'un accident, de quelque particule ferrugineuse tombée dans la préparation, puisque l'urine du même sujet, examinée de nouveau, n'a plus donné que des traces de fer. Les deux échantillons de l'urine de ce sujet étaient de l'urine de la nuit.

Je dois dire que j'ai plusieurs fois trouvé dans les cendres des traces appréciables de cuivre, qui provenaient évidemment des ustensiles employés.

On a des raisons de croire que la petite quantité de fer qui peut exister dans l'urine y est contenue sous forme de matière colorante. C'est pour voir si je n'y trouverais pas des quantités de fer plus notables que j'ai choisi des urines pathologiques très colorées; celle du fébricitant et celle du cardiaque étaient couleur acajou; celle du tuberculeux (fébricitant aussi) et la dernière urine provenant d'un malade quelconque, prise au hasard dans une salle de l'Hôtel-Dieu, étaient aussi assez fortement colorées.

L'urine du cardiaque contenait une trace d'albumine qui a été comprise dans la combustion; l'urine de l'albuminurique a été traitée par l'acide acétique et la chaleur, et débarrassée par filtration (sur un filtre exempt de cendres) de son albumine ainsi précipitée.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 54. — Le filtrage dans l'épuration chimique des eaux;
par **M. Edmond DELHOTEL**, ingénieur des Arts et Manufactures.

A la suite d'une communication de M. Maumené, sur l'action du permanganate de potasse sur les sucres et les alcools et sur la stérilisation des eaux par ce même oxydant, un des membres de la Société, M. Gatine a pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de vous faire part de quelques observations que nous avons faites en étudiant l'action des filtres sur les eaux traitées par divers agents chimiques.

Agents épurants. — L'épuration chimique des eaux prend de jour en jour plus d'extension. Les agents épurants les plus employés sont : la chaux, le carbonate de soude, les sels d'alumine et de fer, le fer à l'état métallique, et à moindre échelle les permanganates de potasse et de soude.

Nous ne parlons que pour mémoire du charbon sous ses différentes formes, en particulier sous celle de noir animal, auquel on fait jouer un rôle à la fois physique et chimique, en constituant avec cette substance des filtres dont le pouvoir est forcément limité par l'encrassement rapide de la matière filtrante.

Décanteurs. — Le traitement chimique de l'eau produit toujours un trouble plus ou moins abondant. Le carbonate de chaux, le sous-sulfate d'alumine, les oxydes de fer ou de manganèse précipités, peuvent être séparés de l'eau par la simple décantation, soit intermittente, soit continue, mais cette décantation est en général une opération très lente, exigeant des réservoirs ou des décantateurs continus encombrants, si on veut la pousser à sa dernière limite, aussi a-t-on recours à l'emploi de filtres pour compléter l'action des décanteurs, ou même pour y suppléer.

Filtres à sable. — En étudiant ce complément de l'épuration chimique, nous avons reconnu que le sable, qui a l'avantage sur d'autres matières assez souvent employées : copeaux, laine, éponges, d'être une substance peu coûteuse, imputrescible, inusable, facile à nettoyer, pouvait rendre, comme matière filtrante, de très bons services.

Par unité de surface, le débit des filtres à sable, toutes choses étant égales, d'ailleurs, est supérieur à celui des autres filtres, et

avec un petit volume ces filtres peuvent donner de grandes quantités d'eau clarifiée.

Ce qui restreint considérablement le débit des filtres à sable et cela au bout d'un temps très court c'est l'encrassement de la surface, le sable n'agit plus alors par sa masse ou par une partie de sa masse, mais c'est la couche de limon déposée à la surface qui forme matière filtrante au grand détriment de la puissance du filtre.

C'est pour obvier à cet inconvénient que nous avons cherché à rendre les filtres à sable facilement nettoyables par des dispositions spéciales.

Description du filtre à nettoyage rapide Delhotel et Moride. — Le filtre de démonstration que nous présentons à la Société permet de se rendre compte du fonctionnement des grands filtres industriels à pression. L'eau à filtrer arrive à la surface et prend un mouvement de rotation qui atténue l'encrassement de la surface. Ce mouvement s'accélère quand on ouvre un robinet de décharge placé à la partie inférieure du filtre; les boues de la partie supérieure sont balayées par le courant, s'élèvent dans le filtre et s'échappent par un entonnoir et un tube placés au centre du filtre et finalement par le robinet de vidange.

En exécutant de temps en temps cette simple manœuvre de robinet on peut augmenter considérablement la puissance d'un filtre. Comme le sable, non protégé par un colmatage de surface, agit par sa masse et retient les impuretés dans l'intérieur de cette masse, il est nécessaire de procéder de temps en temps à un nettoyage par courant inverse. L'eau arrive alors à la partie inférieure du filtre, pénètre dans les interstices des grains de sable, soulève ces grains et les lave d'une façon complète. Le courant inverse, inefficace dans les filtres où la matière filtrante est comprimée entre des claies ou des tôles perforées, est ici complètement satisfaisant à cause de la mobilité du sable et grâce aux dispositions prises pour faire passer un courant violent. Pour désagréger le colmatage qui pourrait se former à la surface on tire un très bon parti du mouvement de tourbillonnement, combiné au lavage par courant inverse.

Ce filtre à sable qui peut être très facilement et très complètement nettoyé, permet de clarifier de grandes quantités d'eau bourbeuse avec de très petits volumes.

Indépendamment de la clarification des eaux traitées chimiquement on peut l'employer au filtrage des eaux naturellement limoneuses.

Eaux limoneuses difficilement filtrables. — Mais ici se place une distinction. Certaines eaux se clarifient suffisamment par le passage à travers le sable fin, d'autres au contraire gardent un louche persistant.

Ce fait n'a d'ailleurs rien d'étonnant. On sait que certaines eaux de rivières, celles du Nil, celles de la Loire, par exemple, qui roulent en temps de crue du sable très fin sont d'une clarification difficile. L'eau du Nil ne se clarifie qu'en partie dans les grands bassins de décantation du Caire et, après avoir traversé les filtres à sable horizontaux qui font suite aux décanteurs elle garde une teinte opalescente.

L'eau de la Loire est encore louche après quinze jours de repos; elle n'est pas limpide même après trois passages au travers d'un filtre en papier gris : C'est ce qu'a constaté M. Rabourdin et ce que confirme Dumas dans des rapports faits au conseil municipal de Paris (1).

Je n'ai pas sous la main d'eau de Loire en crue, mais je puis montrer la difficulté qu'il y a à filtrer des eaux contenant du sable fin en ajoutant à de l'eau limpide un peu de sable fin obtenu en broyant du sable quartzeux de Fontainebleau.

On voit que le sable entraîné par l'eau traverse un filtre en papier suédois de bonne qualité. Nous nous proposons d'ailleurs de revenir dans une autre communication sur cette propriété curieuse des limons silicieux fins de traverser les filtres en papier.

Emploi de l'alun et du sulfate d'alumine. — Pour clarifier de pareilles eaux au moyen des filtres à sable à grand débit, il est nécessaire d'ajouter à l'eau, comme le font les Chinois depuis un temps immémorial, une petite quantité d'alun, ou mieux de sulfate d'alumine. C'est du reste ce que l'on fait en Amérique pour clarifier l'eau destinée à l'alimentation des villes et, à une échelle beaucoup moins grande, à Nantes, pour rendre limpide l'eau de la Loire en crue.

Une objection a été faite à l'emploi de l'alun : le sulfate de potasse qui reste dans l'eau; cette objection tombe d'elle-même si on emploie le sulfate d'alumine que l'industrie livre aujourd'hui dans des conditions de pureté et de bon marché satisfaisantes.

Une autre objection a été faite à l'emploi du sulfate d'alumine, c'est la transformation d'une partie du carbonate de chaux contenu

(1) Rapport au conseil municipal de Paris au nom de la commission des Eaux, par M. Dumas (18 mars 1859). — Mémoire sur les eaux de Paris, présenté par le préfet de la Seine au conseil municipal (20 avril 1860).

dans l'eau en sulfate de chaux, mais cette objection a peu de valeur, si on songe aux quantités infinitésimales qui peuvent être employées pour clarifier l'eau. Nous avons reconnu que 30 grammes de sulfate d'alumine suffisaient à clarifier 1 mètre cube des eaux de rivière les plus difficilement filtrables, en temps de crue. Ces quantités peuvent être considérablement réduites en étiage normal.

Si d'autre part on se reporte à l'équation suivante qui rend compte de la réaction du sulfate d'alumine sur le carbonate de chaux de l'eau :

$$4[(SO^4)^3Al^2 + 18H^2O] + 9CO^3Ca + aq = [3(SO^4.Al^2O^2)Al^2O^3 + 36H^2O] + 9SO^4Ca + CO^2$$

et si l'on prend le rapport des poids atomiques on voit qu'il faut très sensiblement 3 parties de sulfate d'alumine pour transformer 1 partie de carbonate en sulfate.

Dans les cas les plus défavorables, on transformera donc par mètre cube d'eau 10 grammes de carbonate de chaux en sulfate, autrement dit 1 centigramme par litre.

C'est un inconvénient qui paraîtra bien minime si on se reporte à la teneur de certaines eaux en sulfate de chaux. On sait en effet que l'eau du Rhône à Genève contient par litre 4cgr,6; celle de la Seine à Bercy 2cgr,7; celle d'Arcueil (Fontaine Saint-Michel) 16 centigrammes.

Parmi les eaux de source réputées excellentes, cette teneur en sulfate de chaux est assez souvent beaucoup plus élevée que celle que donnerait le traitement au sulfate d'alumine ; ainsi, l'eau des sources de Fonfroide, à Narbonne, analysée par M. A. Gautier, a donné 3cgr,6 par litre ; l'eau de Saint-Galmier contient 18 centigrammes par litre.

Au point de vue de la boisson, la légère augmentation de la teneur de l'eau en sulfate de chaux (correspondant à une diminution équivalente du carbonate) n'a donc aucune importance. Il en serait de même pour les usages industriels.

Elimination des matières organiques. — En même temps qu'il produit l'épuration de l'eau au point de vue des matières inorganiques, le collage au sulfate d'alumine, combiné avec la filtration au travers du sable, enlève une quantité importante de matières organiques. En ajoutant à de l'eau de Seine et à de l'eau de l'Ourcq, relativement claires, mais jaunâtres, 30 grammes de sulfate d'alumine par mètre cube, on a en partie décoloré ces eaux, dont la teinte est devenue beaucoup moins jaune ; la matière organique, d'après l'essai au permanganate, a diminué de 30 0/0 environ, et

des essais bactériologiques ont démontré que le filtre retenait, malgré le passage rapide de l'eau, 90 à 95 0/0 des bactéries.

Clarification rapide dans le filtre à sable. — L'action sur l'eau du sulfate d'alumine, comme celle d'autres réactifs, le carbonate de soude par exemple, est rapide, grâce au passage à travers le filtre à sable. Si la double décomposition peut être considérée comme instantanée, il n'en est pas de même du rassemblement du précipité permettant son élimination de l'eau par décantation ou filtration. Ce rassemblement est souvent très lent si on laisse l'eau livrée à elle-même. Il se fait très vite, au contraire, pour l'eau circulant à travers le sable ; c'est ce qui explique que, malgré son grand débit, le filtre à sable peut clarifier d'une façon parfaite l'eau traitée chimiquement.

Distribution automatique de réactif. — La réaction complète est tellement rapide que l'on peut, ainsi que cela existe dans le filtre que nous présentons à la Société, placer sur une conduite d'eau brute sous pression un distributeur de sulfate d'alumine. L'eau, en passant dans ce distributeur, se charge de réactif ; la double décomposition s'opère, le précipité se rassemble dans le filtre, et l'eau sort claire, malgré un débit de 1 litre par décimètre carré et par minute.

Il en est de même si on traite l'eau par le carbonate de soude dans le but de l'adoucir en lui enlevant du sulfate de chaux.

Temps nécessaire à la décantation. — Les spécialistes qui s'occupent de la décantation continue des eaux traitées chimiquement estiment qu'il faut à l'eau traitée environ deux heures de séjour dans un décanteur pour que le précipité devienne facile à séparer de l'eau et pour que le décanteur agisse efficacement.

Il n'en est pas ainsi avec le filtre à sable. L'eau en sort clarifiée après un séjour d'une minute. Cela tient évidemment à la circulation de l'eau à travers les grains de silex. Il y a là, il nous semble, un phénomène analogue à celui qu'on observe en battant avec un agitateur, dans un verre à expériences, un précipité difficile à rassembler, comme le phosphate ammoniaco-magnésien, par exemple.

Action des permanganates alcalins. — Si l'action du sulfate d'alumine opérant par double décomposition est rapide, on ne peut en dire autant de celle du permanganate de potasse, qui produit l'épuration d'eau en cédant une partie de son oxygène à la matière organique ; aussi, comme il s'agit là non plus d'une action physique : le rassemblement du précipité, mais d'une action chimique : transport de l'oxygène du permanganate sur la matière organique,

le filtre à sable n'a pas le même pouvoir, et avant de filtrer une eau traitée par le permanganate de potasse, il convient de la laisser séjourner quelques heures en réservoir.

Le permanganate de soude est employé en Angleterre pour désinfecter certains cours d'eau contaminés par les matières usées des villes.

Le permanganate de potasse a été employé en France pour la purification d'eau destinée à la boisson ; M. Lereboullet, agrégé au Val-de-Grâce, s'en est servi avec succès pendant la guerre de 1870-1871.

On a reconnu depuis, grâce aux essais bactériologiques, que la purification de l'eau n'était vraiment complète que si l'on ajoutait à l'eau du permanganate en excès et si on décomposait cet excès, comme l'a proposé M. Chicandard, par des matières réductrices, des poudres végétales comme le quinquina, la kola, le café, la réglisse, etc., ou bien encore, suivant les indications de Mlle Schipiloff, par du sucre ou de l'eau-de-vie.

Le passage sur un filtre de charbon a été également préconisé, dans le cas où on ne veut introduire dans l'eau aucune substance étrangère.

Ce procédé peut rendre de réels services lorsqu'on ne dispose que d'eaux très impures, comme les eaux croupissantes de mares, par exemple.

Il convient cependant de remarquer que la séparation de l'hydrate manganique par simple dépôt est lente et incomplète et que l'eau garde assez longtemps une teinte jaunâtre et une saveur désagréable.

Les meilleurs résultats sont obtenus en additionnant l'eau, qui a subi un contact prolongé avec le permanganate de potasse, de poussière de charbon, ou en passant cette eau à travers un filtre grossier en charbon de bois et la clarifiant au moyen du filtre à sable. On a la certitude que le permanganate est décomposé quand l'eau sort dépouillée de la teinte rose ; le filtrage au travers du sable débarrasse, d'autre part, l'eau de l'oxyde manganique précipité.

Une eau très chargée en matière organique peut être ainsi clarifiée, décolorée et employée sans inconvénients pour les usages domestiques.

Sulfate ferrique. — Nous avons fait quelques essais avec le sulfate ferrique, mais ce sel nous paraît présenter moins d'intérêt pour l'épuration des eaux naturelles que l'on veut clarifier à l'usage

des industries ou des villes, que pour la purification des eaux résiduelles.

On peut l'obtenir, il est vrai, à bon marché ; mais il a l'inconvénient de renfermer de l'acide sulfurique libre et de donner lieu à la formation de sous-sels que l'on peut difficilement retenir et qui rendent louches des eaux qui avaient passé claires à la filtration.

On emploie, à notre connaissance, le sulfate de fer concurremment avec le sulfate d'alumine pour clarifier, à Saint-Nazaire, des eaux provenant de terrains bourbeux.

La Compagnie des Eaux de Saint-Nazaire peut ainsi fournir des eaux claires à la ville et s'affranchir de l'emploi des eaux de Loire, clarifiées à l'alun, envoyées autrefois de Nantes dans des wagons-citernes et destinées notamment à l'approvisionnement des navires transatlantiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus, croyons-nous, à l'aide d'un mélange de sulfates aluminiques et ferriques, et non avec le sulfate ferrique seul.

L'emploi du fer et de ses sulfates donne, d'ailleurs, lieu à des mécomptes analogues à ceux que l'on a eus avec les eaux des galeries filtrantes d'Ancenis et avec les eaux provenant des parties basses du puits filtrant Lefort, à Nantes. Ces eaux, provenant des alluvions du lit de la Loire, se sont chargées de crénates de fer. Sortant claires du filtre, elles louchissent à l'air et recouvrent les conduites d'eau de dépôts ferrugineux.

Description du distributeur de réactifs. — Le corps du distributeur est un vase en fonte, résistant à la pression, que l'on peut ouvrir et fermer rapidement. On y introduit un seau en tôle émaillée que l'on charge du réactif à employer.

En face de l'ajutage, amenant l'eau brute dans la cuve en fonte, se trouve un clapet, relié à une conduite flexible et à un petit serpentin percé de trous, qui est posé sur le réactif et descend avec lui au fur et à mesure de sa dissolution. En écartant plus ou moins le clapet de l'ajutage au moyen d'un réglage spécial, on laisse échapper plus ou moins d'eau brute qui s'en va directement dans une tubulure inférieure communiquant avec le filtre, et on envoie dans la conduite flexible et par conséquent sur l'agent épurant une quantité d'eau plus ou moins considérable. L'eau chargée de réactif se mélange à l'eau brute et agit rapidement sur elle, grâce au filtre à sable.

Le clapet est suspendu à un ressort dont on peut faire varier la tension ; ce clapet reste en équilibre sous l'action de deux forces contraires, la tension du ressort et la poussée de l'eau. Quand le débit est régulier, le clapet reste immobile ; il s'écarte au contraire

de l'ajutage si le débit augmente et s'en rapproche s'il diminue, faisant varier ainsi la distribution de réactif proportionnellement à celle de l'eau brute qui arrive dans l'appareil.

Quand l'arrivée d'eau brute cesse, la distribution d'eau chargée de réactif cesse également, et le réactif lui-même, qui ne peut être dissous que par le courant d'eau qui vient lécher sa surface, cesse de se dissoudre. Il est attaqué de nouveau par l'eau quand celle-ci recommence à circuler.

L'emplissage du seau ne se fait qu'à des intervalles éloignés, en général au bout de plusieurs jours. Il demande quelques minutes seulement.

Le réglage peut être fait une fois pour toutes ou varier selon les besoins. Il se fait, sans ouvrir le distributeur, au moyen d'une clef avec laquelle on agit sur deux tiges traversant des presse-étoupes et qui font mouvoir l'une le clapet, l'autre un curseur modifiant la tension du ressort.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Préparation du silicium amorphe; VIGOUROUX (*C. R.*, t. **120**, p. **941**). — Le silicium obtenu par la méthode de Berzélius, réduction du fluosilicate de potassium par le potassium, est loin d'être pur.

S'inspirant du procédé qui a permis à M. Moissan d'obtenir le bore amorphe pur, l'auteur a cherché à réduire la silice par le magnésium. D'autres chimistes, avant lui, avaient bien employé la même réaction, mais sans grand succès. Il faut, pour réussir, que le mélange des matières soit bien intime, que les matières soient bien sèches; on ne peut songer, à cause du peu de fusibilité de la silice, à en mettre un excès, comme M. Moissan avait mis un excès d'acide borique dans la préparation du bore, mais on évite la production de siliciure en ajoutant de la magnésie.

Voici comment on opère.

On prend les proportions de silice et de magnésium indiquées par la formule

$$SiO^2 + 2Mg = Si + 2MgO,$$

auxquelles on ajoute une quantité de magnésie égale au quart de leur poids.

On a employé : silice, 180 grammes; magnésium, 144 grammes; magnésie, 81 grammes. La silice choisie est du quartz pulvérisé que le commerce livre dans cet état; le magnésium est la poudre employée pour les appareils de photographie; enfin, la magnésie est le produit ordinaire que l'on a soin de calciner fortement avant l'expérience. Ces trois substances, mélangées de façon à former une poudre bien homogène, sont versées non tassées dans un creuset en terre de capacité double, recouverte d'une couche de magnésie, puis desséchées aussi complètement que possible.

Lorsqu'on veut opérer la réduction, on introduit le creuset encore chaud dans le four Perrot préalablement porté au rouge. Au bout de deux à trois minutes la réaction se déclare. Elle se manifeste par un bruissement de quelques instants et une incandescence vive de toute la masse; quelquefois, il y a distillation d'un peu de magnésium qui s'échappe entre le creuset et son couvercle. Une minute après, on éteint le four et on retire le creuset que l'on maintient fermé. On constate que la matière a augmenté de volume, ce qui légitime l'emploi de creusets de grande dimension. La réaction se produit à la température de 540° mesurée à la pince thermo-électrique. Cette indication peut être mise à profit lorsqu'il s'agit de sécher le produit : il suffit de porter le creuset tout chargé au four Perrot maintenu vers 300 ou 400°.

On peut aussi remédier à l'inconvénient des grands creusets qui trouvent difficilement place dans les fours moyens. Il suffit de les remplacer par de plus petits que l'on recouvre tout simplement d'un second creuset renversé et percé d'un petit trou à sa base, laquelle pourra émerger par l'orifice du couvercle du four. C'est ainsi que la plupart des charges ont été faites avec des creusets n° 14 munis d'un creuset n° 12 comme couvercle. Il n'est pas nécessaire, en effet, que le tout soit porté à la température de réduction. On peut la produire en plaçant le mélange sur une assiette et le recouvrant de poudre de magnésium. Il suffit alors d'approcher une allumette enflammée : le métal brûle, et la chaleur dégagée par la combustion de ce dernier amorce la réaction qui se continue d'elle-même.

Après refroidissement, on trouve une masse parfaitement homogène de couleur marron clair, sans marbrures bleues ou brunes, poreuse et friable que l'on détache très facilement. Les parois intérieures du creuset sont devenues gris bleu, ce qui montre que le magnésium a aussi exercé son action réductrice sur ces dernières. Si l'on veut obvier à cet inconvénient, on doit brasquer de magné-

sie l'intérieur des creusets ou bien rejeter les parties en contact avec les parois.

On traite la poudre d'abord par l'acide chlorhydrique. Si le mélange était bien intime, il n'y a pas trace de siliciure d'hydrogène; donc pas de siliciure de magnésium formé dans la réaction. L'acide sulfurique bouillant enlève les dernières traces de magnésium libre ou combiné. Puis, par deux ou trois traitements alternés à l'acide fluorhydrique, au bain-marie, et à l'acide sulfurique bouillant, on fait disparaître la silice et les siliciures. On termine par une ébullition à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau.

Après dessiccation, on obtient une matière pulvérulente, de couleur marron, parfaitement homogène. Quelquefois, quand les charges ont été trop fortes, ou le mélange peu homogène, on découvre à l'œil nu des grains brillants provenant d'un commencement de fusion. On peut éviter leur formation par un mélange bien intime et en augmentant la proportion de magnésie.

A l'analyse, on trouve de 99,9 à 99,60 0/0 de silicium. P. A.

Sur quelques azotates basiques ; G. ROUSSEAU et G. TITE (*C. R.*, t. **114**, p. 1184). — *Azotate basique de nickel* $5NiO.Az^2O^5.4H^2O$. — On chauffe en tubes scellés avec quelques fragments de marbre de l'azotate neutre de nickel (cristallisé avec $6H^2O$) ; entre 200 et 300°, il se fait lentement un précipité vert amorphe d'oxyde hydraté. Celui-ci se transforme au bout de quelques jours, si l'on élève la température à 350°, en beaux cristaux verts de sous-azotate, indécomposables par l'eau bouillante.

Azotate basique de zinc $5ZnO.Az^2O^5.6H^2O$. — Il suffit de chauffer au-dessus de 100° en tubes scellés de l'azotate neutre de zinc cristallisé avec des fragments de marbre ; on voit ceux-ci se dissoudre peu à peu, et la liqueur, limpide à chaud, laisse déposer par refroidissement de fines aiguilles feutrées d'azotate basique qu'on sépare du sel neutre par des lavages à l'alcool. Ce sel est décomposé lentement par l'eau froide, plus rapidement par l'eau bouillante, avec formation d'hydrate zincique.

Azotate basique de cadmium $5CdO.2Az^2O^5.8H^2O$. — En opérant de même avec l'azotate de cadmium cristallisé, on n'obtient qu'une décomposition insignifiante jusqu'à 250° ; au-dessus, et notamment à 300-350°, on voit se faire une assez abondante cristallisation d'azotate basique ; en même temps, les parois des tubes sont fortement corrodées et incrustées d'un silicate de cadmium cristallisé (voir plus loin). On épuise le contenu des tubes à l'aide d'alcool bouillant et on recueille de magnifiques lamelles nacrées de sel ba-

sique qu'on trie mécaniquement d'avec un peu de silicate. Ce sel basique est immédiatement détruit par l'eau froide avec formation d'oxyde hydraté.

Azotate basique de calcium $2CaO.Az^2O^5.2H^2O$. — On chauffe de même l'azotate neutre cristallisé (25 à 30 gr.) avec un peu de chaux ($0^{gr},2$ à $0^{gr},3$) à 180-200° pendant deux jours ; le contenu des tubes, repris par l'alcool, laisse des aiguilles très altérables par l'eau. L. B.

Sur un silicate de cadmium hydraté ; G. ROUSSEAU et G. TITE (*C. R.*, t. **114**, p. 1263). — Dans la préparation de l'azotate basique de cadmium décrite dans le mémoire précédent, on obtient sur les parois du tube une gaine adhérente qu'on parvient cependant à détacher sous forme de longues aiguilles, si, après enlèvement des deux azotates, on remplit les tubes d'une huile bouillante qu'on y laisse séjourner quelques heures. Ces écailles, écrasées entre les doigts, se résolvent en aiguilles microscopiques de composition $2SiO^3Cd.3H^2O$; elles sont attaquables par l'acide chlorhydrique avec dépôt de silice pulvérulente. Le sel ne perd qu'une faible partie de son eau au rouge sombre ; vers le rouge orange, il fond en un verre incolore et transparent qui renferme encore beaucoup d'eau combinée chimiquement. Puis la masse bouillonne en perdant non seulement son eau, mais aussi de l'oxyde de cadmium ; elle se solidifie alors de nouveau. Après une calcination de quelques heures au rouge vif, il ne reste plus que de la silice. L. B.

Sur quelques propriétés du sulfure d'argent ; A. DITTE (*C. R.*, t. **120**, p. 91). — Le sulfure d'argent précipité, mis en contact à froid et à l'abri de la lumière avec une solution saturée de monosulfure de potassium, se transforme au bout de peu de temps ; il perd sa couleur noire et devient rouge, en même temps qu'il se change en petits cristaux accolés les uns aux autres, transparents quand ils sont minces et laissant alors passer une lumière rouge grenat; cette matière se dissout fort peu dans la liqueur au milieu de laquelle elle a pris naissance; séchée à l'abri de l'acide carbonique sur une plaque de porcelaine, de manière à la bien débarrasser d'eau-mère, elle présente une composition qui peut être représentée par la formule $4Ag^2S.K^2S.2H^2O$.

Les cristaux ne sont transparents que sous une faible épaisseur; ce sont des paillettes brillantes qui, au microscope, se résolvent en groupes d'aiguilles terminées par des pointements et associées entre elles de manière à se couper très fréquemment à angle droit.

Le même composé peut se produire à chaud; quand on fait bouillir avec du sulfure d'argent une dissolution quelconque de sulfure de potassium, l'eau s'évapore peu à peu, et bientôt la teneur du liquide en sulfure alcalin est suffisante pour permettre la transformation du sulfure métallique en substance cristallisée rouge, ayant la composition indiquée ci-dessus. Mais la solution alcaline est alors assez concentrée pour qu'il se dépose, pendant le refroidissement, des cristaux de sulfure de potassium, difficiles à séparer du sulfure double ; aussi est-il préférable de préparer celui-ci dans une dissolution saturée simplement à froid.

Le sulfure double est altéré par la lumière qui le colore en gris foncé ; il est décomposé par l'eau, et cela d'autant mieux que la température est plus élevée; si, par exemple, on ajoute un peu d'eau à une liqueur bouillante dans laquelle les cristaux rouges viennent de se former, ceux-ci sont immédiatement détruits et l'on voit apparaître, à leur place, du sulfure d'argent noir, dont le volume est sensiblement moindre. Il en est de même avec l'eau froide; elle enlève une certaine quantité de sulfure alcalin au sel double, mais un équilibre ne tarde pas à s'établir entre l'eau, le sulfure double et les sulfures simples qui proviennent de sa décomposition, et celle-ci cesse d'avoir lieu dès que l'eau, à la température de 5°, renferme, par litre, 300 grammes environ de monosulfure de potassium.

Cette décomposition du sulfure double par l'eau permet de faire cristalliser le sulfure d'argent par voie humide. Considérons en effet une liqueur dont la composition soit telle que, dans les conditions de l'expérience, elle n'agisse ni sur le sulfure d'argent, ni sur le sel double, si ce n'est pour en dissoudre une très faible quantité.

Si on met cette liqueur en contact avec du sulfure d'argent, et que la température s'abaisse un peu, il se formera un peu de sulfure double; celui-ci se décomposera en régénérant du sulfure d'argent quand la température viendra à s'élever et, dans ces conditions, le sulfure d'argent cristallisera, ce qu'il ne fait pas si on décompose brusquement le sulfure double par l'eau. Si donc on introduit du sulfure d'argent précipité dans une dissolution convenablement concentrée de sulfure de potassium, il suffira que la température ne soit pas la même dans les différents points du vase pour qu'il se forme du sulfure double qui viendra se décomposer dans d'autres parties plus chaudes. Ce sulfure cristallisé, plus dense, plus compact, ne sera plus attaqué par le sulfure alcalin qui portera son pouvoir dissolvant de préférence sur le sulfure amorphe, qui peu à peu cristallisera en entier.

La cristallisation du sulfure d'argent a lieu plus rapidement à chaud qu'à froid, et, en effet, les différences de température entre les divers points d'un vase chauffé sans précautions particulières sont plus grandes que si ce vase est abandonné à la température ambiante. Les petits cristaux ainsi obtenus sont gris noir et doués de l'éclat métallique, comme ceux du sulfure d'argent naturel.

Au contact d'une solution saturée à froid de sulfure de sodium, le sulfure d'argent ne change pas de couleur; la solubilité de ce sulfure alcalin, bien inférieure à celle du sulfure de potassium, ne laisse pas la liqueur froide atteindre la composition limite qui permettrait l'existence d'un sulfure double. Mais comme, à mesure que la température s'élève, la solubilité croît plus vite que la quantité de sulfure contenue dans la liqueur limite, il en résulte que si l'on évapore à chaud, en présence de sulfure d'argent, une solution saturée à froid de sulfure de sodium, celle-ci se concentre peu à peu, et il arrive un moment où la quantité de sulfure alcalin dissous est suffisante pour permettre à un sulfure double de se former; on voit alors le sulfure d'argent noir se changer, en quelques instants, en une matière d'un beau rouge, formée de petits cristaux transparents; la liqueur qui bout à 110° renferme alors, par litre, environ 800 grammes de sulfure de sodium anhydre.

Pour isoler les cristaux, on peut filtrer rapidement à chaud, ou décanter la liqueur et faire tomber la matière cristallisée sur une plaque de porcelaine bien sèche et préalablement portée à une température convenable; quelques précautions sont ici nécessaires, car si la plaque n'est pas assez chaude, il se déposera du sulfure de sodium que la liqueur-mère laissera cristalliser en se refroidissant, et, si elle l'est trop, l'évaporation de cette même liqueur déposera encore du sulfure alcalin; on arrive cependant à séparer, avec assez de facilité, les cristaux rouges qui renferment $3Ag^2S.Na^2S.2H^2O$.

Ce sulfure double est, comme celui de potassium, immédiatement décomposé par l'eau froide qui le change en sulfure d'argent noir et floconneux; une dissolution saturée à froid de sulfure de sodium le colore aussi immédiatement en noir.

Enfin, si l'on continue à concentrer à chaud la liqueur dans laquelle les cristaux précédents ont pris naissance, le sulfure d'argent se transforme en une poudre cristalline rouge vermillon; mais il est très difficile de la séparer de la liqueur-mère qui se prend en masse solide par le refroidissement, et sa composition n'a pu être déterminée avec certitude. P. A.

Préparation industrielle de l'oxalate et des sels cristallisés de la nicotine; H. PARENTY et E. GRASSET (*C. R.* t. **119**, p. **1273**). — On n'a pu jusqu'à présent préparer de sel de nicotine nettement cristallisé, ce qui a empêché d'employer cet alcaloïde en thérapeutique, car à l'état de base libre, il est trop altérable.

Les auteurs sont parvenus à avoir à l'état de cristaux des sels de nicotine avec les acides oxalique, tartrique, borique, ainsi que le tartrate double de soude et de nicotine.

Le *quadroxalate de nicotine* $2C^2O^4H^2.C^{10}H^{14}Az^2$, le plus remarquable de ces sels, se produit à l'état de lamelles nacrées, dès qu'on ajoute un excès d'acide oxalique à l'oxalate neutre.

Ce sel prend l'aspect grenu d'un sel rhomboédrique ou s'agglomère en houppettes hérissées, quand l'acide oxalique est en grand excès. Il se mamelonne et s'effleurit à l'air en une poudre blanche, amorphe et anhydre, renfermant 40 0/0 de nicotine.

Les côtes et résidus de la fabrication des tabacs, épuisés par déplacement à l'eau froide, fournissent, par 100 kilogrammes, 50 litres de jus à 21° Baumé, renfermant environ 50 grammes de nicotine par litre, soit environ 1 kilogramme de nicotine.

Ce liquide, alcalinisé par une base quelconque, qui peut être la potasse provenant de la calcination des jus épuisés en nicotine, traverse lentement une batterie de six gros tubes en cristal, remplis de *grioline* ou essence de pétrole. Il y tombe en se brisant sur un cône métallique, sous forme d'une pluie globulaire très fine, et sort du bas de chaque tube par un tuyau intérieur qui le ramène au sommet du suivant, et cela sans aucun mélange avec le dissolvant neutre auquel il abandonne sa nicotine. Ce curieux lavage, d'un liquide par un liquide pourrait s'appliquer à l'extraction de la plupart des alcaloïdes végétaux.

La grioline est ensuite roulée dans un tonneau, avec la proportion convenable d'acide oxalique porphyrisé. Elle peut être réemployée. Il ne reste plus qu'à dessécher le quadroxalate, qui est presque chimiquement pur.

Le quadroxalate de nicotine est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse, traitée par la chaux, devient une dissolution nicotineuse. Elle se trouble dès qu'on la chauffe, ce qui permet de constater que la nicotine caustique, soluble en toutes proportions dans l'eau froide, est presque insoluble dans l'eau bouillante. Elle y surnage en couche huileuse, et peut en être séparée par un simple soutirage. Le quadroxalate anhydre, chauffé dans une cornue de verre, fond à 110° et commence à se décom-

poser avec un dégagement gazeux très violent à 113°,5. Il dégage, à 160°, de l'oxalate neutre, enfin à 250° de la nicotine pure. Dès que le dégagement initial s'est un peu calmé, il convient de recueillir tout ce qui distille, et de le rectifier sur de la chaux vive ou de la litharge. On obtient encore la nicotine caustique, en calcinant doucement dans une cornue de grès un mélange d'oxalate et de chaux. Le quadroxalate est donc le meilleur composé pour conserver ou préparer la nicotine.

Il se prête à tous les usages de la nicotine pure; il peut être employé en fumigation pour la désinfection des locaux, en projection pulvérulente pour la destruction des insectes, etc.

Suit une étude sur les effets physiologiques et la toxicité de ce sel. Nous ne citerons que les conclusions de ces expériences :

La dose mortelle de nicotine pure qui est comprise entre 20 et 21 milligrammes par kilogramme d'animal, s'élève à 70 milligrammes de nicotine combinée, soit 150 milligrammes de quadroxalate par kilogramme. Ce sel, dont le foisonnement est d'ailleurs considérable, ce qui atténue le danger d'une absorption accidentelle, est donc, à poids égaux, huit fois moins vénéneux que la nicotine caustique. Ses effets physiologiques conservent d'ailleurs, dans leur atténuation, les mêmes caractères généraux : contraction pupillaire, paralysie et convulsions, salivation, anémie cérébrale, vaso-constriction de la périphérie, enfin cœur en asystolie. Dans aucun cas la mort n'a été foudroyante.

L'expérience d'empoisonnement chronique permet de constater, en outre, qu'un animal peut arriver par l'accoutumance à supporter journellement une dose bien supérieure à la dose mortelle.

P. A.

Sur quelques réactions sensibles des acides aminobenzoïques; ŒCHSNER DE CONINCK (*C. R.*, t. **120**, p. 100). — Les réactions suivantes se font en plaçant quelques parcelles de la substance dans un verre de montre, et ajoutant le réactif petit à petit.

I. *Action de l'hypochlorite de sodium alcalin sur les acides amino et nitro-benzoïques.* — Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, la liqueur se colore en rouge de sang.

Avec l'acide méta, rouge brun.

Avec l'acide para, rouge orangé.

La réaction est particulièrement sensible avec l'isomère ortho.

Les trois acides nitro-benzoïques *ne donnent rien* dans les mêmes conditions.

II. *Action de l'hypobromite de sodium alcalin sur les mêmes acides.* — Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, la liqueur se colore en rouge orangé foncé.

Avec l'acide méta, rouge orangé vif.

Avec l'acide para, rouge orangé vif.

Les trois acides nitro-benzoïques ne donnent rien, en présence du même réactif.

III. *Action de l'hypoïodite de sodium alcalin.* — On prépare le réactif en dissolvant, dans un excès de lessive de soude pure et concentrée, de l'iode jusqu'à commencement de coloration jaunâtre.

Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, la liqueur se colore en rouge orangé.

Avec l'acide méta, jaune foncé.

Avec l'acide para, jaune franc.

Avec les acides nitro-benzoïques, rien de semblable ; les *cristaux* de l'isomère ortho deviennent jaune foncé au contact du réactif, mais les *liqueurs* ne se colorent pas comme dans les autres réactions.

IV. *Action de l'hypochlorite de potassium alcalin.* — Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, la liqueur devient rouge brun très foncé.

Avec l'acide méta, rouge brun foncé.

Avec l'acide para, rouge orangé foncé.

Aucune réaction colorée avec les acides nitro-benzoïques.

V. *Action de l'hypobromite de potassium alcalin.* — Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, liqueur colorée en rouge orangé vif.

Avec l'acide méta, même teinte.

Avec l'acide para, même teinte.

Le même réactif ne donne rien avec les acides nitro-benzoïques.

VI. *Action de l'hypoiodite de potassium alcalin.* — Ce réactif a été préparé comme l'hypoiodite de sodium.

Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, liqueur colorée en rouge brun.

Avec l'acide méta, orangé foncé.

Avec l'acide para, orangé vif.

Avec les acides nitro-benzoïques, on n'observe pas de coloration dans les liqueurs.

Il est à remarquer que les *cristaux* de l'isomère ortho se colorent en rouge orangé, et ceux de l'isomère para en jaune paille, au contact du réactif.

VII. *Action de l'hypochlorite de calcium alcalin.* — Le réactif a été employé en solution étendue.

Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, liqueur colorée en violet foncé, virant bientôt au noir ou au vert sale ; cette réaction est extrêmement sensible.

Avec l'acide méta, jaune brun.

Avec l'acide para, jaune brun.

Aucune réaction avec les acides nitro-benzoïques.

VIII. *Action du perchlorure de fer en solution aqueuse très étendue.* — Avec l'acide ortho-amino-benzoïque, liqueur colorée en rose, puis en rouge vineux.

Avec l'acide méta, jaune ambré.

Avec l'acide para, rouge brun.

La même solution de chlorure ferrique ne réagit pas avec les acides nitro-benzoïques ; toutefois, les cristaux de l'isomère ortho prennent, au bout d'un certain temps, une coloration rouge clair.

Ces réactions sont beaucoup plus sensibles et plus rapides que celles indiquées dans les mémoires précédents. P. A.

Nouvelle synthèse de l'anthracène ; DELACRE (*C. R.*, t. **120**, p. 155). — Au cours de recherches entreprises dans le but d'avoir une préparation facile de l'acide triphénylacétique, l'auteur a été amené à faire réagir, en présence de chlorure d'aluminium, le benzène sur le trichloracétate de benzyle. En distillant l'éther qui se forme dans cette réaction, on recueille de l'anthracène, et il se dégage de l'anhydride carbonique. Le rendement est satisfaisant. En partant de 20 grammes d'éther benzylique, on obtient 9 grammes d'anthracène. P. A.

Sur le goudron de pin; Adolphe RENARD (*C. R.*, t. **114**, p. 1276). — L'auteur a poursuivi l'étude commencée dans les deux mémoires précédents (t. **11**, p. 987 et 1150).

Les derniers produits de la distillation du goudron de pin, à point d'ébullition supérieur à 300° et qui sont les plus abondants, sont constitués par un mélange de bitérébenthyle $C^{20}H^{30}$, bouillant à 332-338° et de bitérébenthylène $C^{20}H^{28}$, bouillant à 340-345°, hydrocarbures identiques à ceux que l'on rencontre dans les huiles de résine; mais, dans le goudron de pin, la proportion de bitérébenthyle est beaucoup moindre que dans l'huile de résine et atteint à peine le quart du volume du mélange. On sépare facilement ces deux hydrocarbures par un traitement à l'acide sulfurique ordinaire ;

le bitérébenthyle est transformé en dérivé sulfoné et le bitérébenthylène reste inaltéré ; il est alors complètement soluble dans l'acide sulfurique fumant, ce qui indique l'absence du bidécène $C^{20}H^{36}$, que l'on rencontre toujours en mélange avec lui dans les huiles de résine.

Enfin, dans les produits ultimes de la distillation du goudron de pin, passant vers 380 à 400°, se trouve le rétène, dont la présence y a déjà été constatée par M. Ekstrand et qu'il est facile d'isoler à l'état de pureté par expression et cristallisations dans l'alcool.

Quant aux phénols obtenus par l'action de la soude sur le produit brut de la distillation du goudron, après les avoir purifiés par la méthode indiquée par MM. Béhal et Choay pour la préparation des créosotes, on les a soumis à trois rectifications, en se servant d'un tube de Hempel. 1,000 grammes ont donné :

73gr de produits, de	....	190 à	200°
350 —	....	200	210
310 —	....	210	220
157 —	....	220	230
110 —	....	résidu et pertes	

Soit 66 0/0 de produits distillant de 200 à 220°, correspondant, comme point d'ébullition, à la créosote ordinaire.

La portion distillant de 200 à 210° a été soumise à la méthode d'analyse des créosotes de MM. Béhal et Choay, et a donné les résultats suivants :

Monophénols	40.00 %
Gayacol	20.30
Créosol et homologues	37.50
Pertes	2.20

La portion 210-220° ne renfermait pas de gayacol.

La créosote de pin présenterait donc, au point de vue de sa teneur en gayacol, une composition intermédiaire entre la créosote de hêtre et la créosote de chêne. P. A.

Dosage de l'acide sulfocyanique; J. GONDOIN *(Journ. de Ph. et de Ch.* (5), t. **30**, p. 481). — De même qu'on peut doser le cuivre par le sulfocyanate de potassium en présence d'acide sulfurique, inversement l'auteur a vérifié que le sulfocyanate cuivreux était assez stable en présence d'un excès des réactifs employés, sulfate de cuivre et acide sulfureux, pour doser l'acide sulfocyanique.

Le liqueur dans laquelle on recherche l'acide sulfocyanique doit être claire et acide. Elle ne doit pas contenir d'acide azotique libre.

Si elle est alcaline, on acidule avec de l'acide sulfureux à 2 0/0, puis on ajoute un volume de la même solution égal au volume de la liqueur acidifiée. On ajoute du sulfate de cuivre à 10 0/0. Il se produit un précipité blanc et la liqueur surnageante devient verte. On chauffe à 80° jusqu'à ce que la liqueur reprenne la couleur bleue des sels de cuivre hydratés. Si la liqueur demeurait verte, on ajouterait de l'acide sulfureux et on ferait bouillir en s'assurant toutefois qu'il reste toujours de l'acide sulfureux. On recueille le précipité sur un filtre taré. La filtration est rapide. On lave à l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne soit plus acide. On sèche à 100° et on pèse.

Le sulfocyanate de cuivre a pour formule $(CAzS)^2Cu^2$, son poids moléculaire est de 24,3. Il est insoluble dans l'eau froide ou chaude, dans l'acide chlorhydrique et sulfurique, soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique. Il est très stable et a une composition bien définie.

La méthode est très sensible. P. A.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 6 MARS 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Est nommé membre résident :

M. URBAIN, 42, rue d'Ulm, à Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. J. WEISBERG, ingénieur chimiste, chef des laboratoires de la sucrerie d'Ardres (Pas-de-Calais);

M. H. AURIOL, professeur de chimie à l'École d'horticulture, rue Senebier, à Genève ;

M. A. BRACONIER, 16, quai de l'Industrie, à Liège ;

M. L. ROUSSET, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Lyon.

Est proposé pour être membre résident :

M. ROBLINE, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise), présenté par MM. GRINER et CHARON.

M. HÉBERT expose les recherches qu'il a faites sur la composition de quelques graines oléagineuses du Congo français rapportées par M. H. Lecomte. Ses études l'ont conduit aux conclusions suivantes :

La graisse extraite des graines de Panza contient 70 0/0 d'acide oléique et 30 0/0 d'acides gras solides qui semblent formés d'acides arachique et stéarique ; la matière grasse des graines de Moâbi renferme environ 50 0/0 d'acide oléique et 50 0/0 d'acides gras solides composés d'un mélange d'acides myristique, palmitique, stéarique et peut-être margarique ; l'huile de Koumounou contient seulement de l'acide oléique et constitue de la trioléine à peu près pure.

M. HÉBERT donne de plus les rendements des graines en matière grasse, les caractères de ces différentes huiles et la composition

de leurs tourteaux qui peuvent servir comme engrais ou comme aliment pour le bétail.

M. Jay présente, tant au nom de M. Dupasquier qu'au sien, une nouvelle méthode d'obtention du phosphate de potasse.

La réaction mise en jeu, connue depuis longtemps, est celle qui se passe entre le phosphate monocalcique et le sulfate neutre de potasse, on obtient du phosphate monopotassique et du sulfate de chaux.

Mais au lieu, pour arriver à cette production, de passer comme on le fait actuellement par la préparation de l'acide phosphorique, MM. Jay et Dupasquier font agir directement sur le phosphate de chaux tricalcique une solution de sulfate de potasse dans l'acide sulfurique.

L'économie de la méthode réside dans l'obtention préalable de cette solution sulfatée.

La masse de phosphate de potasse brut et de sulfate de chaux est lessivée de façon à fournir le sel de potasse sensiblement pur.

M. Joffre expose les résultats d'expériences qu'il a poursuivies pendant trois années et qui semblent démontrer l'absorption de la matière organique de la terre arable par les végétaux.

M. Béhal présente une note de M. Lescœur *sur le mouillage du lait*.

La Société a reçu :

Annali di chimica e di farmacologia ;

The apothecary ;

A contribution to the surgery of the gall bladder, par M. Maurice H. Richardson.

SÉANCE DU VENDREDI 8 MARS 1895.

Présidence de M. Maquenne.

Est nommé membre résident :

M. Robline, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise).

Est proposé pour être membre résident :

M. Jones, 1, place de l'Estrapade, à Paris, présenté par MM. Han- et Béhal.

M. V. Thomas, utilisant l'action réductrice du bioxyde d'azote sur le chlorure ferrique, a obtenu, en saturant une dissolution éthérée de *perchlorure de fer* d'oxyde nitrique, une combinaison cristallisée de *chlorure ferreux* avec ce gaz. La liqueur se colore en noir et devient sirupeuse par l'évaporation de l'éther. Elle se prend à la longue en une masse cristalline ayant pour composition

$$FeCl^2.AzO.2H^2O.$$

Si on évapore la solution à une température de 60-100°, on obtient le sel anhydre.

L'hydrate est en beaux cristaux noirs, le sel anhydre est en petits cristaux jaunes; tous deux sont solubles dans l'eau sans dégagement gazeux. Dans ces composés, le fer semble être au minimum : le ferrocyanure donne un précipité blanc et le sulfocyanure ne produit aucune coloration.

M. Delépine a préparé de nouveaux produits d'addition de l'hexaméthylène-amine :

Bismuthate : $5(C^6H^{12}Az^4,HI)$; $3(BiI^3,IH,4H^2O)$.
Chloromercurates : $C^6H^{12}Az^4,2HgCl^2.H^2O$; $C^6H^{12}Az^4.HCl.2HgCl^2.H^2O$ ou $2(C^6H^{12}Az^4.2HgCl^2.H^2O) + AzH^4Cl.HgCl^2.H^2O$.
Iodomercurate : $C^6H^{12}Az^4.2HgI^2.H^2O$.
Iodamylate : $C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I$.
Triiodures d'iodamylate et d'iodométhylate.
Triiodure d'iodhydrate trihydraté : $C^6H^{12}Az^4,HI,I^3 + 3H^2O$.

La décomposition de l'iodométhylate et de l'iodamylate par les acides, lui ont donné de la méthylamine et de l'amylamine. Il a préparé le bismuthate de ce dernier alcali. Outre l'amylamine, il signale une huile insoluble dans l'eau, qui se forme en même temps que la première base dans l'action des acides. Cette base est à l'étude.

L'oxyde d'argent donne avec les iodalcoylates d'hexaméthylène-amine des ammoniums, corps extrêmement alcalins, rougissant la phtaléine, ce que ne fait pas l'hexaméthylène-amine. L'action des iodures alcooliques sur ces ammoniums en solution alcoolique, donne assez facilement des iodalcoylates nouveaux qui ne paraissent pas contenir les résidus alcooliques du premier ammonium et sont, d'autre part, différents par leur point de fusion des combinaisons de ces mêmes iodures avec l'hexaméthylène-amine. Un mémoire sera fait sur ce sujet.

Le chlorhydrate de phénylhydrazine réagit sur l'hexaméthylène-

amine en donnant un produit jaune qui, repris par l'alcool absolu bouillant, cristallise bien. Ce composé fond, ainsi préparé, vers 100° et a paru identique à celui que donne la formaldéhyde. Ces composés cristallisés ne lui semblent pas avoir encore été préparés.

M. Délépine a essayé d'appliquer à la séparation des méthylamines la propriété qu'ont ces amines de se combiner avec CH^2O pour donner des corps très différents par leur point d'ébullition, corps signalés par M. Henry. Il a constaté sur un chlorhydrate de triméthylamine brut traité dans ce sens, que la triméthylamine ne se combine pas à CH^2O et se sépare très facilement et aussi pure qu'on le veut, de la combinaison diméthylaminique qui bout à 66-67° (Henry indique 85°, mais le produit obtenu par M. Delépine doit être un hydrate bouillant à température fixe). Les amines que donne l'action de $AzO^3.CH^3$ sur AzH^3 à froid ont donné peu ou pas de triméthylamine, une forte portion passant à 166°, point d'ébullition de $CH^2{=}Az{-}CH^3$ de Henry, et une autre passant comme précédemment, à 67°.

Il a préparé le chloroplatinate et le bismuthate du bisdiméthylaminométhane.

Il a constaté, de plus, que la base bouillant à 67° se combine à CH^3I, CH^2I^2, $C^2H^4Br^2$, C^2H^5I, $C^5H^{11}I$ pour donner des combinaisons cristallisées.

M. L. Simon a étudié l'action des amines aromatiques sur un certain nombre de composés cétoniques dissymétriques :

1° L'acide pyruvique	CH^3-CO-CO^2H
2° Ses éthers	CH^3-CO-CO^2R
3° L'acide phénylglyoxylique	C^6H^5-CO-CO^2H
4° Son éther éthylique	C^6H^5-CO-CO^2R

L'acide pyruvique donne avec les amines trois produits distincts, ni stéréoisomères, ni isomères de structure; toutes les amines soumises à la réaction (aniline, ortho et paratoluidine, m.-xylidine, β-naphtylamine) se comportent parallèlement, quant à la nature des produits obtenus, mais non pas quant aux proportions relatives dans lesquelles elles se forment. Seule l'α-naphtylamine se comporte différemment : elle ne donne rien, même au bout de plusieurs jours (à froid et en solution éthérée).

La première série des corps obtenus $\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \\ \| \\ AzR \end{matrix}$ se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec des colorations variant du

rouge ponceau au violet; cette coloration disparaît par la dilution.

On a rencontré dans cette réaction faite à froid les trois produits obtenus par Bottinger dans des conditions différentes pour l'aniline.

On publiera ultérieurement ce qui est relatif aux autres composés cétoniques étudiés.

M. Villiers, en soumettant à l'action d'un refroidissement intense et prolongé, l'alumine précipitée en suspension dans l'eau, a obtenu des cristaux d'alumine hydratée, dont la composition correspond à l'alumine de la bauxite, unie à 4 molécules d'eau de cristallisation.

M. Maumené fait observer que les hydrates d'alumine sont :

1° $(Al^2O^3)^9(HO)^{51.5}$ à poids égaux ou $Al^2O^3(HO)^{5.722}$...... pris pour 6
2° $(Al^2O^3)^9(HO)^{51.5} \times {}^{11}/_{21} = 26.98$ ou $Al^2O^3(HO)^{2.991}$...... pris pour 3
3° $(Al^2O^3)^9(HO)^{51.5} \times {}^{1}/_{3} = 17.17$ ou $Al^2O^3(HO)^{1.908}$...... pris pour 2
4° $(Al^2O^3)^9(HO)^{51.5} \times {}^{5}/_{27} = 9.53$ ou $Al^2O^3(HO)^{1.06}$ ...... pris pour 1

Il en est bien ainsi quand on prend toutes les précautions nécessaires pour avoir les hydrates définis. Ce qui est très difficile, comme le reconnaît M. Villiers.

La force de la loi des actions de mélange a surtout ce grand avantage de donner la composition vraie sans être embarrassé par les défauts de l'expérience.

M. Wyrouboff fait hommage à la Société d'un extrait du *Bulletin de la Société française de minéralogie*, contenant la vie et les travaux de M. François-Ernest Mallard, membre de l'Institut. Il rappelle les travaux de M. Mallard qui était membre de la Société.

MM. Verneuil et Wyrouboff, qui s'occupent depuis quelque temps des métaux de la cérite, ont été frappés, dès le début de leurs recherches, du caractère empirique de tous les travaux entrepris jusqu'ici sur ces corps. Malgré le nombre considérable de mémoires publiés, on n'est encore arrivé non seulement à une séparation analytique, mais même à une extraction convenable.

Des trois métaux principaux qui constituent le groupe du cérium : Ce, Di, La, le cérium est celui qui possède les propriétés les plus caractéristiques, et c'est lui que MM. Verneuil et Wyrouboff ont examiné avant tout. Ils se sont proposé un double but :

1° Étant donné un mélange de Ce, Di, La, en n'importe quelles

proportions, extraire du premier coup du cérium absolument exempt de didyme ;

2° Doser le cérium aussi exactement que possible en présence du didyme et du lanthane.

Ils ont résolu le premier de ces problèmes de la façon la plus complète en se basant sur une réaction depuis longtemps connue, mais qui avait été mal interprétée. Le procédé est à ce point simple et expéditif qu'il permet d'obtenir, dans l'espace d'une journée, des quantités considérables de cérium sans traces de didyme. Il est fondé sur la propriété du nitrate céroso-cérique de se dissocier, en présence du nitrate d'ammoniaque, en acide et oxyde tout à fait insoluble dans une solution de AzO^3AzH^4. Cet oxyde contient cependant de petites quantités d'acide nitrique provenant probablement du nitrate d'ammoniaque.

On dissout à chaud les oxydes de cérium, didyme et lanthane, provenant de la calcination vers 300° des oxalates dans l'acide nitrique concentré ; on évapore la solution à consistance de sirop de façon à ne laisser qu'un très léger excès d'acide, on ajoute un poids de AzO^3AzH^4 égal au poids des oxydes employés, on dissout dans 20 fois le poids d'eau et l'on fait bouillir. Il se forme rapidement un précipité jaune très clair qui se filtre et se lave très facilement avec de l'eau contenant 5 0/0 de AzO^3AzH^4. Ce précipité calciné donne l'oxyde Ce^3O^4 tout à fait exempt de didyme.

On pourrait croire qu'il y a là un moyen de séparer la totalité du cérium contenu dans le mélange. Il n'en est rien pourtant. L'acide nitrique, de même que l'acide sulfurique, agissant sur $Ce^3O^4 = CeO^22CeO$, le réduit, et le ramène à un oxyde moins oxygéné sur lequel on reviendra plus en détail et qu'on peut représenter d'une façon générale par $CeO^2\ 2 + n CeO$. Cet oxyde, traité par l'eau et le nitrate d'ammoniaque, donne CeO^22CeO, qui se précipite, et nCeO qui restent dans la solution. La liqueur, en effet, n'est plus jaune, elle a la teinte violette des sels didymiques. Cette réaction, qui a échappé à tous ceux qui ont proposé des procédés de séparation fondés sur l'insolubilité des nitrates basiques du cérium, rend illusoires les explications théoriques admises, et notamment celles de M. Auer.

Le second problème est beaucoup plus délicat. Il est possible sans doute de recommencer l'opération, mais outre que le procédé deviendrait fastidieux, car il faudrait répéter le traitement plusieurs fois et laisser indéfiniment un peu de CeO dans la solution, l'oxyde cérosocérique semble se réduire de plus en plus à mesure que la quantité relative des bases plus fortes DiO et LaO augmente.

On peut tourner très simplement la difficulté. A la liqueur filtrée contenant les trois métaux à l'état de protoxydes, et une assez grande quantité de nitrate d'ammoniaque, on ajoute un excès d'eau oxygénée et goutte à goutte de l'ammoniaque très diluée (à 1/10 par exemple). Il se forme un précipité rouge orangé de peroxyde CeO^2 qui disparaît petit à petit par l'ébullition et fait place à un corps jaune clair analogue à celui obtenu dans la première séparation et qu'on lave avec une solution à 5 0/0 de AzO^3AzH^4.

On arrête la précipitation par l'ammoniaque lorsqu'une prise d'essai traitée par H^2O^2 et l'ammoniaque donne un précipité parfaitement blanc.

Il nous a été impossible jusqu'à présent d'éviter la précipitation simultanée de très petites quantités de didyme, mais nous espérons arriver à une séparation rigoureuse. En tous cas ce procédé est infiniment supérieur à tous ceux qui ont été proposés et d'une remarquable rapidité. L'oxyde de cérium qu'on obtient ainsi n'est pas pur, mais il ne présente pas plus d'impuretés que les oxydes couleur chamois ou saumon qu'on considère couramment comme tout à fait purs.

M. Engel rappelle qu'il a montré autrefois que le palladium précipité par l'acide hypophosphoreux décompose cet acide et les hypophosphites en hydrogène et en acide phosphoreux. Il établit aujourd'hui qu'il en est de même du cuivre obtenu par la décomposition de l'hydrure cuivreux. Ce cuivre, même après avoir été lavé par décantation avec de l'eau bouillante et de l'acide chlorhydrique dilué, décompose indéfiniment l'hypophosphite de baryum à l'ébullition.

M. C. Chabrié a cherché à former un composé dans lequel un même atome de carbone soit lié à la fois à un ou deux groupes hydrocarbonés, à un reste d'hydrogène sulfuré et à un reste d'ammoniaque.

Il y est parvenu en soumettant le mélange d'aldéhydate d'ammoniaque et d'éther ordinaire à l'action de l'hydrogène sulfuré. La couche d'éther décantée avec soin a laissé déposer des cristaux d'un corps fondant à 60-63°, se décomposant au-dessous de 100° et dont l'analyse correspond à la formule développée

```
CH³                 CH³
|                    |
C<SH           OH>C
  \——AzH——/
|                    |
H                    H
```

Les nombres trouvés sont en effet :

C	39.58
H	9.08
Az	12.43
S	26.46

et ceux calculés sont :

C	39.80
H	9.09
Az	11.70
S	26.46

Les propriétés sont bien celles des sulfures et des aldéhydes; de telle sorte que cette formule, présentée par l'auteur sous toutes réserves, paraît justifiée par l'analyse et l'étude des réactions. Ce corps est donc bien différent de la thialdine qui se forme par l'hydrogène sulfuré agissant sur l'aldéhydate d'ammoniaque sans l'éther.

M. Baubigny a envoyé un mémoire sur les caractères analytiques d'un mélange de sels de baryum, de strontium et de calcium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 55. — Sur les cryosels *(cryohydrates)*, par M. A. PONSOT.

Quand on mélange un sel avec de la glace, une partie de celle-ci fond, du sel se dissout, et la température s'abaisse jusqu'à une valeur minimum, qui dépend de la nature du sel. Guthrie (1), soumettant à une température un peu plus basse la partie liquide obtenue, la fit solidifier ; il remarqua que, pendant toute la durée de la solidification, la température demeurait invariable ; que la partie solidifiée et la partie encore liquide avaient même composition, et que la partie solide était formée de lamelles cristallines. Il pensa que ces propriétés devaient caractériser une substance unique, un composé chimique, un hydrate du sel qu'il appela *cryohydrate* en raison des circonstances de sa formation. Il établit la formule d'un certain nombre de ces cryohydrates ; exemple :

$$2NaCl,21H^2O,KO,AzO^5 + 89,2H^2O.$$

(1) *Philosophical Magazine*, 1875.

Son interprétation fut critiquée à cause du nombre très grand, et souvent décimal, de molécules d'eau combinées à 1 molécule de sel; mais elle fut acceptée par beaucoup de savants, notamment par ceux qui admettent dans la dissolution l'existence d'hydrates plus compliqués.

En 1877, Guthrie (1) montra que les cryohydrates pouvaient être obtenus d'une autre manière : si, par exemple, on refroidit une dissolution saturée d'azotate de potasse, le sel cristallise d'abord; mais lorsque la concentration s'est abaissée à 11,2 0/0 et la température à — 2°;6, il se forme une masse cristalline : c'est le cryohydrate qui se solidifie. Si l'on refroidit une dissolution étendue en présence de glace, il se forme d'abord de la glace, mais à — 2°,6 c'est encore la masse cryohydratique qui se produit.

Pfaundler (2) fit remarquer que, pour lui, les cryohydrates, par suite même de cette nouvelle manière de les obtenir, ne devaient être autre chose que des mélanges de glace et de sel.

Cette dernière opinion pouvait trouver un commencement de preuves dans les expériences de Rüdorff sur la congélation des dissolutions salines sursaturées, mais elle ne fut appuyée d'aucune observation directe. Aussi, tandis que M. Mazotto (1890), Schreenemakers (1893), Duhem (1893), dans leurs travaux ou leurs études théoriques, admettent l'idée de Pfaundler, celle de Guthrie semble encore acceptée par MM. Etard (1889), Engel et Le Chatelier (1893 et 1894).

J'ai pensé qu'il était utile de publier les expériences que j'ai faites en 1890, ainsi que les considérations qui m'ont guidé.

Le point cryohydratique d'une dissolution d'un sel est une température donnée par la rencontre de deux lignes : l'une AB, dont les ordonnées représentent, à chaque température (abscisses), la concentration *maximum* de la dissolution, celle qui est établie en présence de sel solide; toute concentration dont le point figuratif est supérieur à AB est celle d'une dissolution *sursaturée ;* l'autre CD dont les ordonnées représentent à chaque température la concentration *minimum* de la dissolution, celle qui est établie en présence de glace : toute concentration dont le point figuratif est inférieur à CD est celle d'une dissolution au-dessous de son point de congélation, ou, si l'on veut, *sursaturée* de glace.

D'après les expériences de M. Etard, la ligne AB est une ligne droite, si l'on exprime les concentrations par le nombre de grammes

(1) *Journal de Physique.*
(2) *D. ch. G.*, t. 10, 1877.

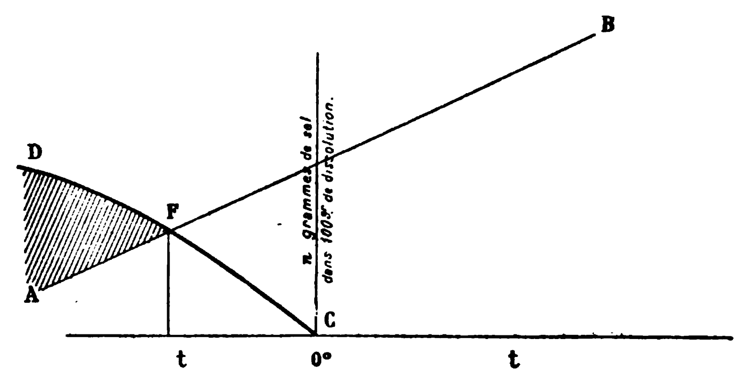
de sel existant dans 100 grammes de dissolution; de plus, aux concentrations les plus faibles, elle s'éloigne toujours de l'axe des abscisses quand la température croît.

La ligne CD a une forme inconnue; mais on sait toutefois que la concentration croît toujours avec l'abaissement de température : d'où les deux lignes AB et CD se rencontrent toujours.

Toute dissolution dont la concentration est figurée par un point dans la région AFD est à la fois sursaturée de sel et de glace : en particulier, la dissolution avec la concentration cryohydratique refroidie au-dessous du point cryohydratique.

De là les expériences suivantes : on prépare par l'un des procédés de Guthrie une dissolution ayant exactement la composition cryohydratique.

1° Si l'on refroidit cette dissolution un peu au-dessous de son point cryohydratique et si l'on y ajoute une parcelle de glace, il se forme des aiguilles transparentes plus légères que la dissolution : on ne peut affirmer qu'elles sont formées de glace pure;



2° Si l'on évapore une partie de la dissolution à la température cryohydratique, on obtient des cristaux du sel qui s'y trouve en dissolution saturée;

3° Si l'on ajoute quelques-uns de ces cristaux dans la dissolution cryohydratique, à la température cryohydratique, et si l'on refroidit très lentement, une partie du sel de la dissolution cristallise; mais ce phénomène ne se continue pas toujours seul, car il se produit bientôt une abondante formation d'aiguilles solides plus légères que la dissolution et formées certainement en grande partie par de la glace; si l'on continue de refroidir lentement en agitant, on voit la masse saline inférieure augmenter, ainsi que la formation de glace à la partie supérieure.

Ces expériences, toutefois, ne sont pas concluantes, car on

ajoute de la glace et un sel à la dissolution cryohydratique, et de plus la nature des corps solides produits n'est pas suffisamment établie.

Que se passe-t-il dans les conditions ordinaires, alors que la dissolution cryohydratique est amenée en surfusion, un peu au-dessous de son point de congélation, et que celle-ci se produit spontanément ?

Après divers essais infructueux pour séparer dans la partie solide la glace et le sel que je supposais devoir se produire simultanément, j'eus recours à l'examen microscopique, et, pour rendre les résultats plus nets, j'examinai des dissolutions de sels colorés : le permanganate de potasse, le sulfate de cuivre, le bichromate de potasse.

Avec la dissolution de permanganate de potasse, aussitôt que la surfusion cesse, on voit se produire des aiguilles *transparentes, absolument incolores*, aux contours rectilignes ou arrondis, généralement en arborescences : c'est de la glace pure. Entre ces aiguilles se trouve une masse très colorée, encore liquide ; mais, au bout de quelques instants, il se forme presque subitement dans cette masse des aiguilles très colorées, très fines, en éventail ou en faisceaux (ce sont des cristaux de permanganate), tandis que l'espace intermédiaire devient transparent et incolore. Si l'on élève la température, une partie de la glace fond, redissout une partie des aiguilles de sel ; mais si l'on refroidit ensuite lentement, les aiguilles salines qui ont subsisté s'accroissent. Par plusieurs opérations identiques, on obtient des cristaux de plus en plus gros.

Les autres sels présentent les mêmes phénomènes. Pour observer les dissolutions de sels incolores, chlorure de potassium, azotate de potassium, j'ai employé la lumière polarisée. Les cristaux obtenus peuvent être étudiés optiquement et cristallographiquement : je me suis borné à les comparer à ceux obtenus par évaporation ; je n'ai remarqué entre les uns et les autres aucune différence. Il m'a semblé qu'une étude plus complète serait superflue, les exemples choisis confirmant complètement les déductions de la théorie.

Les phénomènes observés au microscope m'ont conduit à isoler la glace du sel d'une manière plus simple : on met la dissolution cryohydratique dans un tube à essai ; on la fait congeler presque totalement ; on opère la fusion partielle surtout au milieu du tube à essai ; on refroidit quand cette fusion s'est opérée jusque vers la partie inférieure ; alors la glace restée à la partie supérieure s'accroît, tandis que les cristaux de sel se produisent dans la partie

inférieure du tube ; on répète plusieurs fois les mêmes opérations en agitant pendant le refroidissement.

Conclusions. — Les cryohydrates de Guthrie n'existent pas : ce sont des mélanges de glace pure et d'un sel solide. Le sel peut être anhydre ou hydraté. Dans ce dernier cas, c'est un hydrate bien défini, avec un nombre entier et généralement petit de molécules d'eau unies à 1 molécule de sel. Le sel qui se produit ainsi, quand l'eau de la dissolution s'élimine à l'état de glace, est celui qui se produirait si l'on éliminait l'eau par évaporation à la même température.

Pour éviter toute confusion, il est bon de supprimer le mot *cryohydrate ;* il peut être remplacé par celui de *cryosel.*

Il me semble qu'on peut admettre qu'une dissolution au point cryohydratique est un mélange liquide d'eau et du sel qui peut y cristalliser.

Lorsqu'on étudie les propriétés des dissolutions aqueuses d'un sel à diverses températures et avec des concentrations différentes, on est amené très souvent, pour expliquer ces propriétés, à faire des hypothèses sur le degré d'hydratation du sel dans ces dissolutions : ces hypothèses devront être rejetées si, au point de solidification du cryosel, elles ne conduisent pas à donner au sel dissous l'hydratation qu'il a dans ce cryosel.

MM. Mazotto et Schreenemakers ont étudié les cryosels formés par le mélange de deux sels avec la glace. Le dernier savant a montré que, si les deux sels ne peuvent pas former de sel double, ils ne forment qu'un seul cryosel ; dans le cas contraire, ils en forment deux, et chacun est constitué par le sel double et l'un des deux sels composants qui est en excès.

Les cryosels formés par trois sels simples avec la glace n'ont pas été étudiés ; mais, d'après les résultats précédents, on peut prévoir que leur nombre dépendra de celui des combinaisons qu'ils pourront former entre eux. Dans la formation lente de ces cryosels, on aura un exemple de plusieurs substances minérales cristallisant en même temps que leur dissolvant, et l'on pourra y voir une image de la solidification des roches éruptives.

La détermination de la température de formation d'un cryosel étant très facile, cette température pourra utilement être ajoutée aux constantes physiques d'un sel.

L'étude des cryosels pourra aussi être étendue avec profit à presque toutes les substances solubles dans l'eau. De plus, on pourra obtenir des mélanges analogues avec des dissolvants autres que l'eau.

N° 56. — Influence de la température et du milieu ambiant sur la transformation du sulfure de zinc amorphe; par **M. A. VILLIERS.**

Nous avons indiqué précédemment les premiers résultats relatifs aux transformations, immédiates ou lentes, que les sulfures de certains métaux peuvent éprouver après leur mise en liberté. Nous poursuivons cette étude sur les autres sulfures et sur divers corps, solubles ou insolubles, solides, liquides ou gazeux, simples ou composés, et nous nous proposons de déterminer les quantités de chaleur qui correspondent à ces transformations. Mais nous avons à revenir encore sur les sulfures précédemment étudiés et à définir les conditions dans lesquelles ces corps, à l'état protomorphique, se transforment en d'autres sulfures, ne différant pas seulement des premiers par leur degré d'hydratation et par leurs propriétés physiques, mais aussi par une perte d'énergie qui se manifeste par la différence des propriétés chimiques et leurs affinités plus faibles que celles des premiers.

Influence de la température. — Ces transformations peuvent, à certains points de vue, être comparées à quelques-unes de celles qui correspondent aux changements d'état de certains corps simples et composés, susceptibles d'exister sous plusieurs états allotropiques. Elles s'en distinguent, il est vrai, par ce caractère essentiel qu'elles ne sont pas réversibles et que, tandis que le soufre prismatique reprend, à froid, la forme octaédrique, il est impossible, sans avoir recours à une réaction chimique plus ou moins indirecte, de transformer le sulfure de zinc cristallisé en sulfure amorphe, le sulfure de manganèse vert en sulfure rose, le sulfure de nickel en sa modification protomorphique encore inconnue ; nous verrons, cependant, qu'il y a peut-être lieu de faire quelques réserves relativement à ce dernier point. Mais elles peuvent en être rapprochées par ce fait, qu'à une température déterminée, que nous désignerons sous le nom de *température de transformation*, renfermée dans des limites très étroites, l'instabilité de la matière à l'état protomorphique devient telle, que la transformation se produit instantanément, de même que l'on voit le sesquioxyde de chrome précipité, séché et soumis à un échauffement progressif, devenir subitement incandescent, en se transformant en sa modification insoluble dans les acides. Si la température descend au-dessous de la température de transformation, la modification se produit encore, non plus instantanément, mais de

plus en plus lentement, jusqu'à une certaine limite de température qui correspond à un état de stabilité de la forme protomorphique. Cette nouvelle limite peut être encore déterminée d'une manière précise pour le sulfure de zinc, et probablement dans beaucoup d'autres cas. L'intervalle qui la sépare de la température de transformation est très variable pour les divers corps.

Enfin, la température de transformation n'est pas fixe pour un même corps. Elle dépend du milieu dans lequel s'est produit le corps au moment de sa formation, et aussi des modifications que ce milieu a pu subir ensuite.

Sulfure de zinc. — Une dissolution alcaline d'oxyde de zinc, contenant un aussi faible excès que possible d'alcali a été, après dilution, précipitée à froid, par l'hydrogène sulfuré, en évitant la redissolution du sulfure de zinc (p. 173). Le sulfure amorphe ainsi produit a été chauffé au bain-marie, pendant une minute environ, avec le liquide dans lequel il s'est formé, à des températures comprises entre 100 et 70°. Dans ces conditions, il s'est transformé en sulfure cristallisé et est devenu insoluble dans un excès d'hydrogène sulfuré, quel que soit le temps pendant lequel on a prolongé l'action de ce gaz.

Il faut remarquer cependant que, malgré la vitesse de la transformation pendant cet intervalle de température, cette transformation n'est pas absolument instantanée; c'est ce que l'on peut démontrer en faisant passer, dès le début et sans interruption, l'hydrogène sulfuré très rapidement dans la liqueur préalablement chauffée. On observe alors la redissolution du précipité jusqu'à des températures voisines de 100°.

Cette transformation, qui se fait ainsi immédiatement, ou en quelques secondes, au-dessus d'une certaine température, se ralentit très vite, si la température s'abaisse.

Le sulfure de zinc précipité de la liqueur précédente a pu être maintenu à une température inférieure seulement de quelques degrés à 70°, pendant plusieurs minutes, sans que la transformation fût même commencée. Vers 30°, la moitié environ du sulfure restait encore à l'état amorphe, après trois heures. Entre 15 et 20°, il a fallu dix-sept heures pour qu'elle fût arrivée au même point.

Entre 10 et 15°, elle s'est arrêtée complètement, ou du moins nous n'avons pas trouvé de sulfure cristallisé et le sulfure était soluble dans le sulfhydrate de sulfure alcalin après deux jours. Il en a été de même, entre 0 et 10°, après dix jours; et cela, même en présence de traces de sulfure cristallisé, dont la présence accé-

lère la transformation, ce que l'on peut constater en semant quelques cristaux sur une couche un peu épaisse de sulfure amorphe, dans des conditions de température telles que la transformation puisse se produire spontanément. On constate, dans ce cas, que la transformation se fait par couches successives, se distinguant assez nettement des couches non cristallisées par une opacité plus grande.

On voit que la transformation du sulfure de zinc ne paraît pas se produire, même après un temps considérable, à une température inférieure de quelques degrés seulement à celle à partir de laquelle on peut l'observer, et à laquelle elle ne se fait que lentement, il est vrai, mais cependant d'une manière fort sensible. On voit aussi que le caractère progressif de la transformation disparaît au moment où l'on atteint la température de transformation, à partir de laquelle elle se produit presque instantanément.

Cette température de transformation est très variable pour des milieux différents. Elle peut être voisine de 0° ou supérieure à 100°, suivant la composition de la liqueur et les variations de composition, pendant et après la précipitation du sulfure de zinc.

Influence de la dilution. — Le sulfure de zinc se transforme d'autant plus lentement et la température de transformation est d'autant plus élevée que les liqueurs sont plus diluées ; pourvu toutefois que l'alcalinité soit aussi faible que possible ; car, dans une liqueur contenant une quantité notable de soude en excès, la diminution de l'alcalinité qui résulte de la dilution peut, comme on le verra plus bas, compenser l'effet de la dilution. Pour réaliser cette dernière condition, il est avantageux d'ajouter une certaine quantité d'acide tartrique, dont la présence permet d'obtenir des liqueurs très peu alcalines et qui ne se troublent ni à froid, ni par l'action de la chaleur.

Si l'on mélange 25 centimètres cubes de solution au dixième de sulfate de zinc cristallisé, 150 centimètres cubes de soude hydratée ordinaire et 150 centimètres cubes d'acide tartrique, également au dixième, on obtient une liqueur légèrement alcaline. Si l'on y fait passer, à froid et très lentement, de l'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité de sulfure de zinc dont la plus grande partie est insoluble dans un excès de gaz, et qui ne se dissout pas non plus, si, après avoir arrêté le courant d'hydrogène sulfuré, on ajoute un volume d'eau égal au sien. Si, au contraire, on fait passer, dès le début, dans la même liqueur, l'acide sulfhydrique très rapidement, on voit le sulfure d'abord produit se redissoudre complètement, ou tout au moins donner une liqueur opalescente qui devient complètement limpide, lorsqu'on y verse le même volume d'eau. Nous

retrouvons donc ici le caractère d'une transformation très rapide, quoique non instantanée, telle que celles que nous avons constatées quand on fait la précipitation à des températures supérieures à la température de transformation.

Après addition d'un volume d'eau égal au sien, la liqueur précédente donne, à froid, un précipité de sulfure qui se redissout complètement en quelques instants. Dans le premier cas, la température de transformation était voisine de la température ordinaire; dans le second, elle s'élève vers 50°.

Cette deuxième liqueur étant étendue elle-même de son volume d'eau, la température de transformation est comprise entre 80 et 90°.

Influence de l'alcalinité de la liqueur. — Si l'on prépare des solutions alcalines d'oxyde de zinc, en mélangeant des solutions de sulfate de zinc et de soude, les températures de transformation correspondant aux liqueurs amenées par dilution à des volumes égaux s'élèvent très rapidement, lorsque l'alcalinité s'accroît dans de très faibles proportions, et dépassent même 100°, dès que l'excès d'alcali devient notable.

Action des sels étrangers. — La présence de certains corps dissous, notamment des sels alcalins et des sels d'ammonium, exerce une influence semblable à celle de la concentration des liqueurs.

Une solution alcaline d'oxyde de zinc, qui donne à froid du sulfure amorphe, donne le même sulfure à l'état cristallisé, après addition d'une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque.

On trouve donc là un nouvel exemple de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur les précipités, action utilisée, comme on le sait, soit pour déterminer des phénomènes de cristallisation, soit, en chimie analytique, pour obtenir des précipités dans un état favorable au lavage.

Influence du lavage. — Si l'on précipite du sulfure de zinc dans une solution alcaline par l'hydrogène sulfuré, dans des conditions telles que le sulfure se produise et demeure à l'état amorphe, dans le milieu où il s'est formé, sans qu'aucun commencement de cristallisation puisse être constaté au bout de plusieurs jours, et si on lave par décantation le précipité avec de l'eau refroidie et contenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré, en évitant l'accès de l'air, de telle sorte que les transformations qui pourront être observées ne puissent être attribuées à une perte d'hydrogène sulfuré, ou à une oxydation, le précipité disparait à un moment donné tout entier, soit qu'il soit soluble dans un grand volume d'une solution

d'hydrogène sulfuré, soit qu'il passe à l'état colloïdal, ainsi qu'il a été dit par certains auteurs (nous reviendrons prochainement sur ce fait) ; mais on constate, si le précipité primitif est assez considérable et si le lavage dure un temps suffisant, que la partie qui reste dans le fond du vase se transforme lentement et contient, même avant que le lavage ne soit complet, une certaine proportion de sulfure insoluble dans une quantité de sulfhydrate de sulfure de sodium supérieure à celle dans laquelle il pouvait se dissoudre complètement au début. Cette influence du lavage, qui détermine ainsi une cristallisation du sulfure de zinc, malgré la dilution résultant de ce lavage et la disparition des sels étrangers qui ne peuvent que faciliter cette cristallisation, peut être expliquée par la diminution progressive de l'alcalinité de la liqueur.

Le sulfure de zinc, même après cette transformation, se dissout complètement, à un moment donné, dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Nous verrons plus loin que la nature du précipité de sulfure de zinc dépend de celle du composé de zinc dissous dans la liqueur primitive.

N° 57. — Sur une méthode pour déterminer la cristallisation des précipités. — Sulfures de zinc et de manganèse, hydrate d'oxyde de cuivre; par M. A. VILLIERS.

Nous avons montré précédemment que la vitesse de transformation et la température de transformation du sulfure de zinc amorphe dépendent, non seulement de la composition du milieu dans lequel on a produit la précipitation du sulfure, mais encore des variations éprouvées par ce milieu après cette précipitation. Tandis qu'un abaissement de température retarde cette transformation, toute cause qui peut produire un effet comparable à une diminution de la dilution des liqueurs, exerce une action inverse et détermine un abaissement de la température de transformation.

Nous avons pensé que la congélation complète du dissolvant, pouvant être comparée à une concentration poussée aussi loin que possible, devait permettre d'obtenir les précipités amorphes à l'état cristallisé, ou, tout au moins, dans un état de condensation plus élevé, malgré l'influence en sens inverse d'un abaissement de température ; de faibles variations du milieu ambiant pouvant entraîner une variation de plus de 100 degrés de la température de transformation.

Cette méthode parait être d'une application assez générale, et

permet de déterminer facilement, par l'action du froid, des transformations qui peuvent être produites aussi par une élévation de température, quelquefois très considérable. Peut-être ces transformations doivent-elles être attribuées à une cause différente, à la compression exercée par la dilatation de la glace qui emprisonne les précipités; on constate, en effet, après la congélation complète du liquide qui se produit de l'extérieur à l'intérieur, que le précipité a été réuni dans la partie centrale du bloc de glace, où il a dû certainement subir une pression considérable. Nous nous proposons de rechercher quelle est la cause véritable des transformations ainsi observées, et nous nous bornerons aujourd'hui à en donner trois premiers exemples :

Sulfure de zinc. — Si l'on congèle complètement le liquide alcalin contenant en suspension le sulfure de zinc amorphe dont on a précipité ce dernier, et que l'on prolonge pendant quelques heures l'action du froid, on constate, si la liqueur est diluée et faiblement alcaline, qu'après fusion de la glace, le sulfure de zinc n'est plus du sulfure amorphe, et qu'il ne se redissout plus, comme avant la congélation, sous l'action d'un courant prolongé d'hydrogène sulfuré (pourvu que le volume du liquide par rapport au précipité ne soit pas trop considérable).

On peut ainsi transformer par la congélation un précipité de sulfure de zinc, même dans des milieux tels que la température de transformation soit supérieure à 100°.

Sulfure de manganèse. — Une observation analogue a été faite, il y a trente ans, par Geuther, sur la transformation du sulfure de manganèse rose en sulfure vert (*Zenaische Zeitsch. f. Med. u. Naturw.*, t. **2**, p. 127), et, bien qu'elle ait été contredite depuis, nous en avons constaté l'exactitude. Pour réussir cette expérience, il faut se placer dans des conditions analogues à celles dans lesquelles se produit le plus facilement la transformation du sulfure de zinc. On doit prendre une solution d'un sel de manganèse, de chlorure par exemple, très diluée, afin que la congélation soit aussi complète que possible, et la précipiter par un très léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Le liquide étant congelé et maintenu à quelques degrés au-dessous de zéro, la transformation se produit d'une manière complète du jour au lendemain.

Nous ferons remarquer que, dans les mêmes milieux, la même transformation, obtenue ainsi à quelques degrés au-dessous de zéro, ne peut être produite par l'action de la chaleur qu'à une température supérieure à 300°.

Dans des conditions analogues, il arrive souvent cependant que la transformation du sulfure de manganèse ne se produit pas. Mais ce résultat négatif doit être attribué à un retard analogue à celui que l'on observe dans les phénomènes de surfusion.

Hydrate d'oxyde de cuivre. — On connaît l'oxyde de cuivre hydraté sous plusieurs états. Précipité par un alcali d'une dissolution d'un sel de cuivre tel que le sulfate, il est amorphe, d'une couleur bleue légèrement mélangée de vert, et assez instable. Dans des conditions qui ont été étudiées par plusieurs auteurs et surtout par M. D. Tommasi (*Bull. Soc. chim.*, 1882, t. **37**, p. 197), et sur lesquelles nous reviendrons, il se transforme en oxyde noir.

Mais l'oxyde bleu et l'oxyde noir peuvent eux-mêmes exister sous plusieurs états représentant des condensations différentes. Nous étudierons plus tard les conditions dans lesquelles se produisent ces transformations successives, conditions qui sont semblables à celles que nous avons trouvées dans l'étude du sulfure de zinc. Nous nous bornerons aujourd'hui à indiquer une transformation de l'oxyde de cuivre bleu, que l'on peut déterminer par la méthode précédente.

M. Péligot [*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. **63**, p. 347 ; 1861] a déjà obtenu, en précipitant par l'eau ou par un alcali, dans certaines conditions, certains sels de cuivre ammoniacaux, un oxyde de cuivre CuOHO, différant de l'oxyde bleu ordinaire par son état cristallisé, sa belle coloration bleu turquoise, et sa très grande stabilité, qui le rendent propre à des applications industrielles.

Ce corps peut être préparé très facilement par la transformation de l'hydrate ordinaire. Si, en effet, on prépare ce dernier à froid, en précipitant une solution peu concentrée de sulfate de cuivre par un léger excès de soude, et lavant le précipité avec de l'eau glacée, l'oxyde ainsi obtenu se présente au microscope sous l'aspect d'une masse complètement amorphe, n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée. Si l'on congèle le liquide qui contient en suspension le précipité, et si l'on maintient la température au-dessous de zéro, on constate qu'au bout de deux heures, la cristallisation du précipité est très avancée, et l'action sur la lumière polarisée très manifeste. Après plusieurs heures, la transformation est complète, et le précipité amorphe s'est transformé en petits cristaux denses, d'une belle couleur bleue, présentant la composition et tous les caractères de l'oxyde obtenu par M. Péligot.

Il est probable que certaines espèces minérales cristallisées ont

dû être ainsi produites par l'action du froid. Nous retrouverons dans un grand nombre de cas, des résultats semblables dans le courant de ce travail.

N° 58. — Oxydes et sulfures à fonction acide et à fonction basique. — Sulfure de zinc; par M. A. VILLIERS.

L'étude des propriétés des oxydes et des sulfures nous a conduit à penser que les fonctions acide et alcali, que peuvent remplir les *oxydes indifférents* et quelques sulfures, n'appartiennent pas, du moins dans un certain nombre de cas, à un même corps, mais à deux variétés distinctes par leurs propriétés chimiques et physiques. La variété représentant la fonction acide n'entrerait en combinaison avec un acide, et celle à fonction basique avec une base, qu'après une transformation préalable, déterminée par les affinités. Cette transformation peut aussi se produire directement, sans qu'il soit nécessaire d'introduire l'oxyde ou le sulfure dans une combinaison chimique, mais elle est plus ou moins difficile à effectuer. Enfin chacune des deux variétés peut exister elle-même à des états de condensation différents, et passer de l'un à l'autre, tout en conservant sa fonction chimique. Ces dernières modifications se produisent suivant certaines lois dont nous avons donné un exemple dans plusieurs notes précédentes; mais les phénomènes sont souvent troublés par des causes analogues à celles qui déterminent la surfusion et la sursaturation, et sur lesquelles nous reviendrons.

Dans le cas du sulfure de zinc précipité, on peut constater très nettement l'existence de deux variétés possédant, par rapport au sulfure anhydre, une même composition. Chacune d'elles peut exister sous des états d'hydratation et de condensation variables; mais elles sont complètement distinctes, et nous n'avons pu les transformer directement l'une dans l'autre, entre zéro et 100 degrés.

Sulfure de zinc acide. — Le sulfure de zinc amorphe, obtenu, dans certaines conditions, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcaline de zincate de soude, se présente au microscope sous la forme de masses transparentes, gélatineuses. Une fois qu'il a été transformé, par l'action de la chaleur, ou sous plusieurs autres influences, on constate qu'il s'est subdivisé en particules distinctes, infiniment petites, transparentes, qui ne présentent une apparence de cristallisation, il est vrai, que sous les plus forts grossissements, mais dont l'ensemble diffère complètement du sulfure amorphe obtenu d'abord. Pas plus qu'avant sa transformation,

il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Le sulfure transformé, s'il est cristallisé, ce que nous ne croyons pas pouvoir affirmer sans quelques réserves, vu son état d'extrême division, appartient au système cubique. La différence survenue dans ses propriétés chimiques démontre, du reste, qu'il a subi une modification profonde.

Outre son aspect au microscope, la solubilité de ce sulfure de zinc, transformé ou non, dans une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré permet de le différencier du sulfure basique. Cette solubilité peut être observée, même après qu'il a été débarrassé de toute trace d'alcali par des lavages multipliés à l'eau bouillante, dans des ballons remplis et bouchés pour éviter l'accès de l'air. Elle a été attribuée à un passage du sulfure à l'état colloïdal; mais cette hypothèse nous paraît inexacte, le sulfure de zinc ne devenant pas colloïdal dans l'eau pure, et ne se dissolvant dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré que dans des proportions assez peu considérables et déterminées par la quantité d'hydrogène sulfuré dissous (1). La dissolution se fait immédiatement quand le sulfure est amorphe, beaucoup plus lentement quand il est transformé, mais la quantité qui se dissout finalement paraît être la même dans les deux cas.

Sulfure de zinc basique. — Le sulfure de zinc précipité d'une dissolution d'un sel de zinc par l'hydrogène sulfuré peut encore exister sous deux états, amorphe et cristallisé, et passer du premier dans le second, dans des conditions comparables à celles dans lesquelles s'opère la transformation du sulfure acide, précipité d'une liqueur alcaline. La température de transformation dépend en outre de la nature des acides combinés à l'oxyde de zinc et paraît être d'autant plus élevée que l'acide est plus faible. C'est ainsi que le sulfure se précipite presque toujours à l'état cristallisé dans une solution de sulfate de zinc, amorphe, dans le cas de l'acétate. Mais il est facile cependant, en s'appuyant sur les observations faites sur le sulfure de zinc acide, de l'obtenir amorphe ou cristallisé soit avec le sulfate, soit avec l'acétate.

Ce sulfure diffère complètement du sulfure acide.

Le sulfure cristallisé obtenu, immédiatement ou après transformation du sulfure amorphe se présente au microscope sous l'aspect

(1) En admettant même, d'après MM. Spring et Winssinger (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, février 1888), que le sulfure de zinc reste à l'état colloïdal, après que l'on a chassé l'hydrogène sulfuré, la dissolution préalable du sulfure précipité dans l'eau chargée d'acide sulfhydrique, nous paraît constituer une combinaison chimique.

de petits prismes déliés, très nets, et qui, malgré leur opacité assez grande, exercent une action très marquée sur la lumière polarisée.

Le sulfure cristallisé est complètement insoluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, qui ne dissout du reste que des traces négligeables du sulfure amorphe.

Remarquons, en terminant, que le sulfure de zinc (sulfure acide) peut subsister après qu'il a été formé, malgré l'addition d'un léger excès d'acide tel que l'acide acétique. On peut même le précipiter d'une liqueur primitive acide. C'est ce qui a lieu, si l'on ajoute un petit excès d'acide tartrique dans une solution alcaline de zincate de soude. On peut séparer par l'acide sulfhydrique de cette liqueur un sulfure de zinc soluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. Nous retrouverons quelques faits analogues. Ces exceptions apparentes s'expliquent facilement par la théorie que M. Jungfleisch a fait prévaloir sur la constitution des émétiques et sont même une nouvelle vérification expérimentale de cette théorie.

N° 59. — Sur les caractères analytiques d'un mélange de sels de baryum, strontium et calcium ; par M. H. BAUBIGNY.

I. — Lors de la détermination des éléments contenus dans une solution saline, on considère souvent comme délicate la recherche des trois métaux alcalino-terreux, baryum, strontium, calcium. Le fait n'est imputable qu'à l'insuffisance des méthodes employées ou au manque de netteté des procédés indiqués.

Supposons donc éliminés tous les métaux précipitables par le sulfure d'ammonium, et en opérant en présence de sel ammoniac pour favoriser leur séparation. Dans la liqueur, on transforme comme d'usage en carbonates insolubles par le carbonate d'ammonium les trois métaux alcalino-terreux ; on filtre et lave avec une solution étendue et chaude de chlorure d'ammonium. La partie filtrée ne contient plus que les métaux alcalins et le magnésium, s'il en existait.

II. — Le mélange des trois carbonates insolubles est redissous par de l'acide chlorhydrique qu'on ajoute goutte à goutte et lentement pour n'avoir qu'un liquide neutre ou sensiblement ; un petit excès d'acide pouvant d'ailleurs être corrigé par l'addition d'une quantité proportionnelle d'acétate alcalin. Dans ces conditions, le bichromate de potassium ne précipite que le baryum, et *tout le baryum*, dont le chromate est insoluble dans l'acide chromique libre ou l'acide acétique très dilué. On ne pourrait, en milieu *neutre*,

opérer avec le chromate jaune alcalin, qui précipite également les sels de strontium et même ceux de calcium, quand ces derniers sont concentrés.

On reconnaît ensuite le strontium en ajoutant au liquide filtré une dissolution de sulfate de potassium renfermant 2gr,5 de sel par litre, et dans le seul cas de la présence du strontium, il y a précipité au bout de quelques secondes d'agitation. La richesse de la liqueur de sulfate alcalin est telle, en effet, que le sulfate de calcium, qui pourrait se former, se trouve dans une quantité d'eau plus que suffisante pour le retenir en dissolution. S'il n'y a que du calcium, il ne peut donc y avoir le moindre trouble ; de plus, l'emploi du sulfate alcalin, substitué à celui du sulfate de chaux, a l'avantage de permettre de rechercher la chaux dans le même liquide. Le sulfate de strontium ainsi obtenu a toujours une teinte jaunâtre qu'il doit à un peu de chromate de strontium entraîné ; cela, malgré la solubilité de ce dernier sel dans les conditions d'opération.

III. — Pour déceler la chaux, il y a urgence à éliminer l'acide chromique, parce qu'il fausserait toutes les réactions ultérieures, ainsi que je l'expliquerai plus loin. Pour cela, dans la liqueur qu'on a filtrée du sulfate de strontiane, on précipite à chaud par du carbonate de potassium le calcium et ce qui reste de strontium ; on lave et, comme précédemment, on redissout le carbonate peu à peu par l'acide chlorhydrique en corrigeant l'excès d'acide, s'il y a lieu, par l'acétate d'ammonium. A la dissolution, on ajoute un grand excès de sel ammoniac, soit cristallisé, soit en liqueur concentrée, et quelques gouttes de ferrocyanure de potassium.

Il se forme d'abord un trouble, puis un précipité qui augmente rapidement et qui, d'après Rose, est une combinaison double de ferrocyanure de potassium et de calcium, peu soluble dans l'eau, insoluble dans le chlorure d'ammonium. La sensibilité est telle qu'une solution de sulfate de chaux, additionnée de 3 à 4 fois son volume d'eau saturée de sel ammoniac, se trouble très fortement et précipite après une minute d'agitation avec un peu de ferrocyanure de potassium.

Les sels de strontium, même en liqueur concentrée, ne produisent rien de pareil ; le liquide reste parfaitement clair. Il ne faudrait toutefois pas songer à employer ce procédé pour séparer les deux métaux, car il y a toujours du strontium entraîné, et si même le calcium prédomine notablement, la totalité du strontium se retrouve dans le précipité.

Le baryum donne avec le ferrocyanure la même réaction que le

calcium, quoique la sensibilité soit beaucoup moindre, même avec l'emploi du sel ammoniac. Il est donc préférable, pour plus de netteté, de séparer d'abord le baryum.

IV. — Ces faits exposés, il est alors facile de comprendre la nécessité d'enlever l'acide chromique, après la séparation du baryum, pour déceler le calcium en présence du strontium. L'acide chromique libre oxyde le ferrocyanure qui passe à l'état de ferricyanure, et finalement il ne reste que du chromate alcalin neutre qui donne lieu à formation de chromate de strontium insoluble, en même temps qu'il se produit du ferrocyanure double de potassium et de calcium par le plus léger excès de ferrocyanure, le ferricyanure alcalin n'ayant aucune action ; et ainsi toute conclusion manque de la précision désirable.

V. — Dans le cas où l'existence du calcium présenterait seule de l'intérêt, on traite tout d'abord par une solution concentrée de sulfate alcalin, la liqueur filtrée renfermant encore assez de calcium pour permettre de le retrouver par le ferrocyanure.

Cette remarque conduit elle-même à une variante du mode opératoire indiqué pour la recherche des trois métaux alcalino-terreux. Après avoir constaté le baryum par le bichromate de potassium, puis le strontium dans la liqueur filtrée par la solution titrée de sulfate de potassium (à $2^{gr},5$ par litre), on précipite le reste du strontium par une dissolution concentrée du même sulfate; on filtre, sature le liquide par du sel ammoniac, et on ajoute du ferrocyanure en excès pour détruire l'acide chromique libre. Le strontium n'existant plus, il ne peut donner de chromate, et, par suite, s'il y a précipité, cela est dû uniquement au calcium par l'action du ferrocyanure.

VI. — On a objecté au fait de précipiter les métaux alcalino-terreux par le carbonate d'ammoniaque, *en présence d'une grande quantité de sel ammoniac*, s'il s'agit de les séparer du magnésium, la solubilité des carbonates de ces métaux dans le chlorure d'ammonium. Si le fait a son importance au point de vue quantitatif, il n'y a pas lieu d'exagérer cette importance dans les recherches qualitatives *usuelles*. En effet, une solution de chlorure de calcium au millième et renfermant 50 0/0 du sel ammoniac qu'elle pourrait dissoudre, c'est-à-dire à demi saturée, ne donne, il est vrai, qu'un trouble à peine sensible par le carbonate d'ammonium ; mais si on ajoute de l'ammoniaque pour détruire le bicarbonate, qui existe toujours et si on chauffe, il se produit encore une action très appréciable. Il en est de même avec le baryum et le strontium.

Même réduite à ces faibles proportions, l'analyse qualitative n'est

donc pas absolument en défaut. Toutefois, l'expérience m'a appris que, dans ces limites, il y avait avantage à modifier un peu le mode d'essai. Supposons donc que la liqueur chargée de sel ammoniac ne renferme que des quantités de baryum, strontium et calcium de l'ordre des millièmes, en poids par rapport à celui du solvant. Dans ces conditions, le chromate *neutre* ne précipite ni la chaux ni la strontiane. Si, par ce réactif, il y a précipité, c'est qu'il y a du baryum. Après agitation et attente de quelques instants, on filtre. Tout le baryum ayant été séparé, on traite alors par une goutte d'acide sulfurique ; s'il y a du strontium, il se forme très vite un précipité de sulfate. Enfin, sur une autre portion de la liqueur, qu'on achève de saturer par le chlorure d'ammonium, on essaie la réaction par le ferrocyanure ; une solution de baryum au millième ne donnant rien, tandis qu'avec le calcium, même à une concentration notablement inférieure, on a encore une opalescence très sensible.

VII. — Un autre écueil, en présence d'un grand excès de sel ammoniac, si on a une solution *très riche* en magnésium, est que, par l'addition de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque, il peut y avoir séparation de carbonate double d'ammonium et magnésium ; mais il est très aisé de parer à cet inconvénient, c'est en étendant la liqueur ou en reprenant le précipité par une solution chaude et étendue de chlorure d'ammonium, qui redissout le carbonate double ; de là, recommandation que je fais de laver le précipité des carbonates avec de l'eau chaude et légèrement chargée de sel ammoniac. Ces faits se vérifient aisément. Ajoutons, par exemple, à 5 centimètres cubes d'une liqueur de chlorure d'ammonium saturée à froid, 3 à 5 centimètres cubes d'une solution au dixième de chlorure de magnésium, puis un peu de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque, le liquide se trouble, et à chaud le précipité augmente, tandis qu'il disparait si on double le volume par addition d'eau ; si on n'eût employé que 1 centimètre cube de chlorure de magnésium, les proportions des autres corps restant d'ailleurs les mêmes, le précipité formé à froid eût, au contraire, disparu à chaud sans addition d'eau, et la liqueur reste alors parfaitement claire. La teneur en magnésium a donc son importance.

VIII. — Je terminerai enfin en signalant qu'il n'y aucune méthode à fonder sur l'emploi simultané de l'oxalate et du carbonate de potassium pour séparer la strontiane et la chaux, ainsi qu'on l'a parfois recommandé, en attribuant à tort aux deux métaux des propriétés électives ; de telle sorte que le strontium se transformant en carbonate et le calcium en oxalate, on séparerait après lavage à

l'aide de l'acide acétique faible, dans lequel l'oxalate de calcium est sensiblement insoluble.

L'action, à froid, varie en effet avec les proportions employées des deux sels alcalins. Pour excès d'oxalate (3 p. pour 1 de carbonate), on n'a que des oxalates ; pour un excès de carbonate (3 p. pour 1 d'oxalate), presque tout le calcium est à l'état de carbonate, et l'action ne semble pas plus nette avec un mélange à parties égales.

A l'ébullition, dans tous les cas, même quand il y a excès sensible d'oxalate, l'action du carbonate alcalin prédomine toujours, pour le calcium comme pour le strontium.

N° 60. — Sur la non-existence des anhydrides mixtes; par M. L. ROUSSET.

Jusqu'ici on a enseigné que l'on prépare les anhydrides mixtes par l'action d'un chlorure d'acide sur le sel de sodium bien sec d'un deuxième acide. Pour des recherches ultérieures j'ai, en employant cette méthode, essayé d'obtenir quelques-uns de ces corps. Dans chaque cas, je n'ai pu isoler l'anhydride mixte, mais bien un mélange de deux anhydrides.

Le chlorure d'acide R.COCl, en agissant sur le sel de sodium R'-COONa, donne bien la réaction

$$\text{R-COCl} + \text{R}'\text{-COONa} = \text{NaCl} + \begin{matrix}\text{R-CO}\\ \text{R}'\text{-CO}\end{matrix}\!\!>\!\text{O},$$

mais immédiatement l'anhydride mixte formé se dédouble et l'on a

$$2\left(\begin{matrix}\text{R-CO}\\ \text{R}'\text{-CO}\end{matrix}\!\!>\!\text{O}\right) = \begin{matrix}\text{R-CO}\\ \text{R-CO}\end{matrix}\!\!>\!\text{O} + \begin{matrix}\text{R}'\text{-CO}\\ \text{R}'\text{-CO}\end{matrix}\!\!>\!\text{O}.$$

Tous les auteurs qui ont, en employant cette méthode, préparé les anhydrides mixtes, n'ont isolé qu'un mélange de deux anhydrides, aussi donnent-ils pour ces corps des constantes physiques sans netteté. D'autre part, l'analyse du composé ne peut ici décider si l'on a l'anhydride mixte, ou bien un mélange équimoléculaire des deux anhydrides, car les deux fourniront le même résultat.

Les expériences suivantes vont montrer que dans chaque préparation d'anhydride mixte j'ai isolé seulement deux anhydrides vrais.

I. *Anhydride acétylbutyrique.* — On fait tomber goutte à goutte dans un ballon contenant 1 molécule de butyrate de sodium bien sec, 1 molécule de chlorure d'acétyle. On agite fortement pour bien

mouiller le sel, et après introduction de tout le chlorure d'acide, on chauffe quelques instants au bain-marie pour terminer la réaction.

L'anhydride produit est extrait par distillation dans le vide en chauffant le ballon dans un bain d'huile. Le liquide obtenu est ensuite fractionné à la colonne et à l'air libre de la manière suivante :

Première distillation.

1re portion de	125-150°
2° —	150-180
3° —	180-200

On constate que la portion 150-180° est la plus importante, mais pendant la distillation le thermomètre monte régulièrement sans se fixer.

Deuxième distillation.

1re portion de	125-145°
2° —	145-155
3° —	155-180
4° —	180-200

La première et la dernière portion ont beaucoup augmenté, tandis que l'ensemble des deux portions intermédiaires s'est réduit de moitié.

Troisième distillation.

1re portion de	125-145°
2° —	145-155
3° —	155-180
4° —	180-200

Après cette distillation, les portions extrêmes ont encore augmenté, et entre 145° et 185°, il reste à peine quelques grammes de liquide.

Cette expérience montre que dans la préparation de l'anhydride acétylbutyrique on obtient un mélange d'anhydride acétique et d'anhydride butyrique. Il peut se faire néanmoins que la distillation ait produit le dédoublement de l'anhydride mixte. J'ai alors préparé un nouvel anhydride mixte sur lequel j'ai opéré différemment.

II. *Anhydride acétylvalérianique.* — Cet anhydride est décrit par Authenrieth (*Ber.*, t. **20**, p. 3189), comme bouillant entre 147° 160°.)

Il a été produit comme le précédent par l'action de quantités moléculaires d'acétate de sodium fondu et de chlorure de valéryle. La réaction terminée, on extrait l'anhydride formé par distillation

dans le vide en chauffant au bain d'huile un thermomètre plongeant dans le ballon. On constate que le liquide bout de 35 à 95° sous 15 millimètres, tandis que lorsqu'on produit un anhydride vrai, l'anhydride butyrique par exemple, la température reste constante et elle est de 80° pour cet anhydride sous 10 millimètres. Déjà on peut donc prévoir que l'on a un mélange de deux anhydrides. Pour le prouver, on distille le liquide dans le vide, sans colonne, et l'on opère les fractionnements suivants sous 15 millimètres.

Première distillation.

1re portion	jusqu'à 50° ou a un poids de		45gr	
2e	—	de 50-80	—	166
3e	—	de 80-95	—	177

Deuxième distillation.

1re portion	jusqu'à 50° on a un poids de			77gr	
2e	—	de 50- 65	—	63	110
3e	—	de 65- 80	—	47	
4e	—	de 80-100	—	109	191
5e	—	de 100-103	—	82	

Troisième distillation.

1re portion	jusqu'à 50° on a un poids de			115gr	
2e	—	de 50- 65	—	19	81
3e	—	de 65- 80	—	62	
4e	—	de 80-100	—	52	178
5e	—	de 100-103	—	126	

Quatrième distillation.

1re portion	jusqu'à 50° on a un poids de			125gr
2e	—	de 50- 65	—	27
3e	—	de 65- 80	—	38
4e	—	de 80-100	—	25
5e	—	de 100-103	—	155

Cinquième distillation.

1re portion	jusqu'à 50° on a un poids de			130gr
2e	—	de 50- 65	—	16
3e	—	de 65- 80	—	22
4e	—	de 80-100	—	17
5e	—	de 100-103	—	180

Cette série de fractionnements montre que l'anhydride acétylvalérianique préparé est un mélange d'anhydride acétique et d'anhydride valérianique que l'on caractérise d'ailleurs en redistillant à

la colonne et à l'air libre les portions extrêmes. De plus, les poids trouvés pour ces deux anhydrides, sont sensiblement proportionels à leurs poids moléculaires comme l'indique la réaction écrite plus haut.

Toutes ces raisons montrent que l'anhydride acétylvalérianique n'existe pas, et Authenrieth, en distillant ce corps à la pression ordinaire, n'a obtenu entre 147 et 160° qu'un mélange des deux anhydrides acétique et valérianique. La distillation n'a pas, d'ailleurs, produit le dédoublement, car en distillant dans le vide, la chaleur fournie est inférieure à celle produite lors de la réaction. De plus, le produit de la réaction distillant de 35 à 95° sous 15 millimètres, il est manifeste que l'anhydride acétique était déjà formé.

III. *Anhydride acétylbenzoïque.* — Il a été préparé par l'action du chlorure de benzoyle sur l'acétate de sodium fondu. La réaction est faite à froid et l'on abandonne deux jours le mélange à lui-même. Au bout de ce temps on chauffe quelques instants au bain-marie jusqu'à ce que le mélange n'ait plus l'odeur du chlorure de benzoyle. On distille ensuite au bain-marie dans le vide et l'on constate qu'il passe de 35 à 50° sous 15 millimètres un liquide qui redistille à la pression ordinaire, bout de 135 à 140° et a tous les caractères de l'anhydride acétique.

Le résidu est traité par le benzène anhydre, puis on filtre. Le résidu du filtre est traité par l'éther anhydre, et la solution éthérée étant réunie à la solution benzénique, on distille l'éther et le benzène. Le résidu distillé dans le vide sous 10 millimètres, bout de 205 à 207° et a tous les caractères de l'anhydride benzoïque sans donner de portion intermédiaire importante. Celle-ci cristallise d'ailleurs et fond à 42° comme l'anhydride benzoïque, et son poids est de 2 à 3 grammes, tandis que le poids de la portion 205-207°, est de 80 grammes.

Cette expérience montre nettement que, comme les précédents, l'anhydride acétylbenzoïque n'existe pas et que lorsqu'on le prépare, on obtient un mélange équimoléculaire des deux anhydrides acétique et benzoïque.

Ici on a séparé du mélange, après réaction, la plus grande partie de l'anhydride acétique produit en chauffant à une température bien inférieure à celle qui se dégage pendant la réaction.

Ces expériences établissent donc la non-existence des anhydrides mixtes.

Il est à noter que cette réaction peut servir à préparer un anhydride d'acide lorsqu'on ne possède pas le chlorure d'acide et le sel de sodium correspondant. Dans les cas signalés plus haut, elle

s'effectue totalement et par fractionnement à la colonne ou par distillation dans le vide, on sépare sans peine les deux anhydrides. Il est bon néamoins de prendre dans, cette préparation, comme chlorure d'acide celui dont le poids moléculaire est le plus élevé, afin de mouiller complètement le sel de sodium. La réaction est plus régulière et nécessite des agitations moins fréquentes.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 61. — Action des composés cétoniques dissymétriques sur les amines aromatiques primaires (I); par M. Louis SIMON.

I. — Les manifestations isomériques rencontrées d'abord à propos des oximes, puis des hydrazones, par MM. Hantzsch et Overton, et, enfin des composés anilés par MM. Miller et Plöchl, se présentent dans des molécules contenant toutes le groupement

$$\begin{array}{c} R\text{-}C\text{-}R' \\ \| \\ Az\text{-}R'' \end{array}.$$

Hantzsch et Werner ont été amenés à attribuer leur origine à une sorte d'asymétrie de l'atome d'azote.

V. Meyer, au contraire, attribuait l'isomérie à l'oxygène de l'oxhydrile des oximes.

Cette dernière supposition pouvait encore se soutenir dans le cas des hydrazones, mais elle tombait d'elle-même si l'on parvenait à découvrir des combinaisons anilées stéréoisomères

$$\begin{array}{c} R\text{-}C\text{-}R' \\ \| \\ Az\text{-}C^6H^5 \end{array}.$$

C'est ce qui m'a conduit à étudier l'action des composés cétoniques dissymétriques sur les amines aromatiques primaires (1).

Dans l'intervalle, MM. von Miller et Plöchl (2) ont découvert une isomérie de ce genre, qu'ils considèrent comme étant d'ordre stéréochimique, en sorte que la question semble tranchée en faveur de l'hypothèse de M. Hantzsch.

L'ensemble de mes recherches m'a conduit, au contraire, à un résultat purement négatif.

Je n'ai jamais constaté la présence de combinaisons anilées stéréoisomères.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 613; 1893.
(2) *D. ch. G.*, t. 27, p. 1296; 1894.

J'ai étudié l'action des amines aromatiques primaires sur les composés cétoniques dissymétriques suivants :

1° Acide pyruvique............. CH^3-CO-CO^2H
2° Éthers pyruviques........... CH^3-CO-CO^2R
3° Acide phénylglyoxylique...... C^6H^5-CO-CO^2H
4° Éther phénylglyoxylique...... C^6H^5-CO-$CO^2C^2H^5$

Je résumerai brièvement dans cette note ce qui est relatif à l'acide pyruvique.

II. — L'acide pyruvique a été préparé par la méthode d'Erlenmeyer, sans grande modification : distillation de l'acide tartrique avec du bisulfate de potassium.

On a employé de l'acide tartrique ordinaire pulvérisé ; quant au bisulfate de potassium, il a été préparé, en chauffant, dans une capsule de platine, du sulfate de potassium (90) avec de l'acide sulfurique (50), jusqu'à fusion tranquille ; il a été ensuite pulvérisé et tamisé. C'est une condition essentielle de bon rendement, sur laquelle MM. Claisen et Claparède ont d'ailleurs déjà insisté.

On introduit dans un ballon de 5 litres, à col très court, le mélange intime d'acide tartrique (350gr) et de bisulfate (550gr) et l'on chauffe sur un bon fourneau Wiesnegg, assez fort, même au début. La masse ne tarde pas à se soulever : dégageant de l'anhydride sulfureux ; puis il passe de l'eau, la masse solide se boursoufle régulièrement, en offrant une surface horizontale, à la manière d'un liquide.

Simultanément, le thermomètre monte et se fixe dans le voisinage de 165°. Enfin, le boursouflement diminue ; la masse se rétracte et, lorsqu'elle est complètement affaissée, il ne passe plus rien ; l'opération est finie. Elle dure environ une heure.

Le rendement en produit brut (eau, acide pyruvique et produits de sa décomposition pyrogénée) est d'une surprenante régularité. Il s'élève en moyenne à 221 grammes et les écarts sont de quelques grammes.

On distille le produit brut dans le vide ; dans ces conditions, l'acide pyruvique distille sans aucune altération. On recueille environ la moitié du produit brut sous forme d'acide cristallisable, soit de 110 à 120 grammes.

Le rendement est donc environ de 33 à 34 0/0 du poids d'acide tartrique employé, c'est-à-dire de près de 60 0/0 du rendement théorique correspondant à l'équation

$$C^4O^6H^6 = C^3H^4O^3 + CO^2 + H^2O.$$

15 kilogrammes d'acide tartrique ont donné plus de 5 kilogrammes d'acide pyruvique cristallisable.

Je me suis assuré, par des essais particuliers, qu'une quantité plus grande de bisulfate de potassium n'augmentait pas le rendement, mais qu'une quantité inférieure le diminuait. On n'augmente pas non plus le rendement en opérant dans le vide, ce qui est d'ailleurs dangereux avec de gros ballons. Enfin, le rendement reste toujours le même si l'on ajoute au mélange une matière telle que l'acide oxalique, fournissant des gaz destinés à entraîner rapidement l'acide pyruvique et à prévenir ainsi sa décomposition ultérieure.

L'acide pur bout à 65°, sous une pression de 10 millimètres de mercure ; dans le voisinage de cette pression, la température d'ébullition varie d'environ 1 degré par millimètre, puis, dans un intervalle assez étendu, de 80 à 100°, elle varie d'un demi-degré par millimètre ; au delà de 100°, la température varie encore moins rapidement et, d'ailleurs, l'acide commence à se décomposer.

Cet acide se congèle à 13°,63 : dans une expérience disposée exactement comme une mesure de cryoscopie, cette température a été la plus élevée que l'on ait observée ; cependant, le corps n'était pas encore absolument pur, car cette température ne se maintenait pas pendant toute la durée de l'agitation, mais diminuait d'environ un centième de degré par cinq minutes. Le point de fusion du produit rigoureusement pur doit donc être un peu plus élevé, sans s'en éloigner beaucoup, soit 14° à peu près.

Sur un acide à peu près pur, on a fait une mesure cryoscopique, pour se rendre compte de l'ordre de grandeur de sa constante cryoscopique. L'addition d'une petite quantité d'eau (concentration 0,4 0/0) a déterminé un abaissement d'environ 1 degré pour le point de fusion de l'acide. La constante est donc à peu près 45. Ce nombre concorde suffisamment avec le chiffre obtenu théoriquement à l'aide de la chaleur latente de fusion par la formule de M. Van't-Hoff.

Ceci est suffisant pour caractériser le degré de pureté du produit que j'ai employé à mes recherches.

III. — Lorsqu'on traite l'acide pyruvique en solution dans une assez grande quantité d'éther absolu, par un amine aromatique primaire, l'aniline, par exemple, il se forme, dès les premières gouttes, un précipité qui se redissout, puis persiste, en même temps que la liqueur s'échauffe, jusqu'à faire bouillir l'éther.

Au bout de quelque temps, on filtre et on essore le précipité à la

trompe. Les eaux-mères éthérées, abandonnées à l'évaporation, ne tardent pas à abandonner un nouveau dépôt, puis un troisième. Finalement, il reste un petit dépôt visqueux, constitué essentiellement par de l'aniline.

Si l'on examine les dépôts successifs, on se rend facilement compte qu'ils ne sont pas identiques ; on peut distinguer trois corps différents :

1° Un corps jaune, fondant à 126°, *l'acide anilpyruvique*

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \\ \quad \ \| \\ \quad Az\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

déjà signalé par Böttinger, que l'on recueille au début ;

2° Un autre corps, également jaunâtre, fondant à 246°, qui se forme à la fin et résulte probablement de l'altération du précédent, *l'acide aniluvitonique*

```
            CO²H
             |
       CH    C
     /   \ /   \
   CH     C     CH
   |      |     |
   CH     C     C-CH³
     \   / \   /
       CH    Az
```

préparé également par Böttinger, mais d'une autre manière ;

3° Enfin, un troisième corps, se déposant généralement entre les deux précédents et dont je ne peux fixer encore d'une manière certaine la composition. Celui-là est blanc ; il fond à 188-190°, en donnant de magnifiques cristaux aciculaires caractéristiques ; il est d'une stabilité remarquable ; il peut même distiller, tandis que les deux autres se décomposent, lorsqu'on les chauffe : il se produit un dégagement gazeux et une base, *la quinaldine*

```
       CH    CH
     /   \ /   \
   CH     C     CH
   |      |     |
   CH     C     C-CH³
     \   / \   /
       CH    Az
```

Pour séparer ces trois corps, on filtre et on essore les dépôts successifs à mesure qu'ils se produisent ; si le produit intermédiaire souille les produits extrêmes, on l'enlève en lavant au chloroforme chaud qui le dissout exclusivement.

Pour les purifier, on emploie le chloroforme ou l'alcool chaud pour le produit blanc, l'eau ou l'alcool chaud pour le composé quinoléique ; quant à l'acide anilpyruvique, il n'y a que l'acide acétique et le benzène chauds qui le dissolvent un peu sans l'altérer.

Dissous dans l'alcool chaud, il donne, par refroidissement, un premier dépôt inaltéré, puis les eaux-mères, évaporées spontanément, abandonnent le second produit, l'acide aniluvitonique. L'eau dissout très peu à froid l'acide anilpyruvique et, par évaporation spontanée, on ne recueille plus que de l'acide aniluvitonique.

On a un excellent critérium de la séparation de ces trois corps par l'action de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide anilpyruvique avec une belle coloration rouge violacé ; si l'on étend d'eau, cette coloration disparaît, le liquide redevient incolore et limpide.

L'acide sulfurique dissout le composé quinoléique, l'acide aniluvitonique en se colorant en jaune ; la coloration persiste lorsqu'on étend d'eau, mais le liquide reste limpide.

Enfin, l'acide sulfurique dissout le produit blanc en restant incolore, mais, par addition d'eau, ce produit se reprécipite inaltéré.

A l'aide de ces réactions, on peut reconnaître la pureté d'un quelconque des trois produits et lorsque l'un d'eux est impur, savoir celui des deux autres qui le souille.

IV. — La réaction a été étudiée dans le cas d'un certain nombre d'amines primaires. Nous indiquons dans le tableau suivant le point de fusion des produits obtenus, purifiés et analysés. L'ordre des colonnes correspond à l'ordre indiqué dans le paragraphe précédent.

Aniline..............	127-128°	190°	246°
o.-Toluidine..........	137°	232°	252°
p.-Toluidine..........	127°	238°	265°
m.-Xylidine..........	137-138°	232°	212°
β-Naphtylamine......	132°	»	au delà de 275°

1° Tous les corps de la première colonne correspondent à la formule

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H \\ \quad\ \ \| \\ \quad Az\text{-}R \end{array}$$

Ce sont des corps insolubles dans l'éther et la plupart des solvants neutres, difficilement solubles dans l'éther acétique et le benzène ; ils sont, au contraire, solubles dans les alcalis et les acides.

Avec l'acide sulfurique concentré, ils donnent tous une belle coloration variant, suivant le cas, du rouge ponceau au violet. *C'est une réaction colorée intéressante tout à fait générale.*

Cette coloration disparaît quand on étend d'eau ; la liqueur

devient limpide et incolore; il en est de même lorsqu'on ajoute certains dissolvants, l'éther acétique, par exemple.

La coloration vire au jaune spontanément à la longue ou lorsqu'on chauffe ; on retrouve alors l'aspect observé dans le cas des corps quinoléiques de la troisième colonne.

Enfin, d'autres dissolvants, le chloroforme entre autres, ne font pas disparaître la coloration, mais ne dissolvent pas la matière colorante ; ils restent incolores.

2° Les composés de la seconde colonne sont des produits blancs stables, fondant bien sans se décomposer et cristallisant par refroidissement en aiguilles caractéristiques, donnant de belles irisations au microscope polarisant.

Ils sont peu solubles dans l'eau et le benzène, un peu plus dans l'éther et l'acide acétique, assez solubles dans l'alcool et le chloroforme chauds.

Ils sont insolubles dans les alcalis, mais solubles dans les acides.

L'acide sulfurique les dissout, mais l'eau les reprécipite de cette solution.

3° Les composés quinoléiques sont jaunâtres; ils sont stables jusqu'à leur point de fusion. A ce moment, ils se décomposent en donnant des bases volatiles.

Ils sont insolubles dans le chloroforme chaud.

L'acide sulfurique les dissout en prenant une teinte jaune, qu'il conserve lorsqu'on étend d'eau.

V. — La réaction décrite pour l'aniline est donc tout à fait générale, mais si les mêmes produits prennent naissance, il s'en faut que leurs proportions soient invariables.

Pour l'aniline et l'o.-toluidine, le composé quinoléique disparaît presque complètement, alors qu'il est presque seul dans le cas de la para-toluidine.

Les proportions des deux premiers composés sont d'ailleurs très différentes pour l'aniline et l'o.-toluidine.

La xylidine se comporte comme l'aniline.

Pour la β-naphtylamine, le produit blanc disparaît complètement.

Quant à l'α-naphtylamine, elle se comporte tout différemment : *elle ne donne rien dans les conditions où je me suis placé.*

Dissoute dans un peu d'éther (elle est beaucoup plus soluble dans l'éther que son isomère β) et additionnée d'acide pyruvique, elle ne donne aucun précipité, même par agitation et frottement au moyen d'un agitateur. De plus la liqueur ne s'échauffe nullement.

Au bout de quelques jours, il se forme un dépôt; mais c'est la base inaltérée; peu à peu, celle-ci se redissout et, quinze jours après le début de l'opération, il n'y a pas encore de dépôt. Le liquide qui reste est légèrement sirupeux et ne donne pas, avec l'acide sulfurique, la coloration caractéristique indiquée précédemment.

Il y a là une différence très curieuse dans la manière de se comporter des deux naphtylamines.

VI. — En résumé, dans l'action de l'acide pyruvique sur une amine aromatique primaire, il se forme simultanément plusieurs composés, mais ils ne sont ni stéréoisomères, ni même isomères de structure.

Jamais, dans ces opérations faites à froid, je n'ai obtenu de sels proprement dits de l'acide pyruvique; au lieu de pyruvates, on obtient des acides anilés, toluylés, etc., *donnant avec l'acide sulfurique concentré, une coloration rouge caractéristique.*

Une seule amine s'est comportée différemment; c'est l'α-naphtylamine qui, dans les conditions où je me suis placé, ne réagit ni sur le groupement fonctionnel acide, ni sur le groupement cétonique, mais reste complètement inaltérée.

(Travail fait au laboratoire des Hautes-Études de l'École normale supérieure.)

N° 62. — Action des chlorures d'acides sur l'hexachlorophénol-α en présence du chlorure d'aluminium; formation d'éthers du pentachlorophénol; par M. Et. BARRAL.

En ajoutant 1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre à une dissolution refroidie de 2 molécules d'hexachlorophénol et de 2 molécules d'un chlorure d'acide dans le sulfure de carbone pur, on constate une élévation de la température d'une dizaine de degrés (le poids du CS^2 étant environ quatre fois celui de C^6Cl^6O employé), sans dégagement d'acide chlorhydrique. Dans cette première phase de la réaction, il s'est formé une combinaison organo-métallique qu'on peut, en général, mettre en évidence; il suffit de refroidir le liquide jusqu'à la température initiale pour voir se former des cristaux jaunes et transparents, si la quantité de sulfure de carbone n'est pas trop considérable.

Mais, en chauffant légèrement, il se produit, vers 35-40°, une réaction très violente, accompagnée du dégagement d'une faible quantité d'acide chlorhydrique, environ un cinquième de molécule pour 1 molécule de C^6Cl^6O. En même temps, on voit se former dans le liquide des cristaux jaunes devenant bruns par une éléva-

tion de température, surtout par l'ébullition prolongée du sulfure de carbone.

Pour terminer la réaction, il suffit de chauffer pendant quelques minutes au bain-marie, à l'ébullition du sulfure de carbone.

Après refroidissement, le ballon contient une masse cristalline jaune ou brune, surmontée d'un liquide un peu plus foncé. Celui-ci est décanté dans une capsule ; après évaporation du sulfure de carbone à l'air libre, il reste un résidu jaune à odeur très désagréable, irritante et suffocante de chlorosulfure de carbone et de chlorure de soufre ; ce résidu, traité par l'eau, séché et dissous dans le benzène, donne une solution qui abandonne un mélange d'éther du pentachlorophénol, et de soufre provenant de la décomposition du chlorure de soufre par l'eau.

Les cristaux, encore imprégnés de sulfure de carbone, sont traités par l'eau, dans laquelle ils se décomposent lentement à basse température, rapidement au-dessus de 40-50°. Après vingt-quatre heures de contact, la substance solide est recueillie sur un filtre, lavée et séchée à température du laboratoire ; elle contient un peu de chlorosulfure de carbone et de chlorure de soufre qui disparaissent peu à peu, en laissant généralement une odeur alliacée ou rappelant celle de la menthe poivrée (benzoate de pentachlorophénol).

Le produit sec est traité à chaud par le benzène (acétate, benzoate), ou à froid par l'éther de pétrole (propionate, butyrate), qui laissent un faible résidu. Par refroidissement ou évaporation de la solution, on obtient des cristaux généralement colorés, qu'il suffit de purifier par une ou deux cristallisations pour avoir un produit très pur.

Une préparation bien faite donne un rendement d'environ 90 0/0 de la quantité théorique, si on a eu la précaution : 1° d'achever la réaction en chauffant le mélange pendant cinq à dix minutes à l'ébullition du sulfure de carbone, pour éviter la formation de pentachlorophénol difficile à séparer ; 2° de ne pas chauffer trop longtemps pour empêcher la polymérisation d'une partie de la substance.

Cette méthode m'a permis de préparer l'acétate de pentachlorophénol déjà connu ; d'obtenir le propionate, le butyrate et le benzoate de pentachlorophénol.

J'ai aussi préparé ces éthers en chauffant en tubes scellés, à des températures variant de 140° à 180°, soit de l'hexachlorophénol, soit du pentachlorophénol, avec les anhydrides d'acides correspondants ; mais les produits obtenus sont généralement plus difficiles à purifier.

Les éthers de même nature, obtenus par ces trois méthodes, ont été identifiés par leur composition, par les propriétés physiques et chimiques.

Acétate de pentachlorophénol. — Obtenu par évaporation lente d'une solution saturée à froid, il se présente sous forme de prismes monocliniques minces et allongés, fusibles à 149°,5-150°,5 (MM. Weber et Wolff avaient donné 148-149°), très solubles dans le benzène, peu dans la ligroïne.

Très stable, il présente à peine un commencement de saponification après une heure d'ébullition avec une solution concentrée de potasse caustique ; il est nécessaire de le chauffer pendant plusieurs heures à 120° avec une solution de potasse alcoolique pour le saponifier complètement.

Propionate de pentachlorophénol. — Trop soluble dans le benzène, il est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, qui permet d'obtenir de longues aiguilles soyeuses, molles, parfaitement blanches, fusibles à 78°,5 ; il donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^5O.C^3H^5O$.
Carbone	33.60	33.48
Hydrogène	1.62	1.55
Chlore	55.04	55.04

Le poids moléculaire a été pris dans le benzène :

$$M = 49\,\frac{2,2164 \times 100}{35,1554 \times 1,01} = 305,8.$$

Calculé pour $C^6Cl^5O.C^3H^5O$: 322,5.

Très soluble dans le benzène et l'éther ordinaire, le propionate se dissout assez bien dans la ligroïne et l'éther de pétrole ; par évaporation de ces dernières solutions, il se forme des cristaux très fins, soyeux, arborescents ou réunis en houppes.

Il est facilement saponifié par les alcalis.

Butyrate de pentachlorophénol. — Cet éther n'a pu être obtenu à l'état de pureté absolue, car il se décompose à l'air humide en donnant du pentachlorophénol qu'il n'est pas possible de séparer complètement, comme le montre l'analyse du produit purifié par un grand nombre de cristallisations dans l'éther de pétrole :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^5O.C^4H^7O$.
Carbone	34.57	35.66
Hydrogène	1.98	2.08
Chlore	54.21	52.75

Après un séjour de quelques heures dans le vide sur l'acide sulfurique, il ne possède aucune odeur ; mais, dès qu'il est exposé depuis quelques minutes à l'air humide, on perçoit l'odeur de l'acide butyrique.

Très soluble dans le benzène, l'éther ordinaire, la ligroïne, il se se dissout bien dans l'éther de pétrole qui est le seul dissolvant dans lequel on peut le faire cristalliser.

Par évaporation d'une solution dans l'éther de pétrole, on obtient une masse cristalline blanche, molle, formée de fines aiguilles feutrées, se ramollissant à 49°, fondant à 59-62°,5.

Benzoate de pentachlorophénol. — Ce corps, de densité 1,711 à 18°, cristallise en prismes incolores, bien transparents, très réfringents ; ses cristaux monocliniques, très riches en facettes, ont généralement des arêtes et des faces courbes. Il fond à 159-160°.

Assez soluble dans le benzène, surtout à chaud, il se dissout très peu dans l'alcool, la ligroïne et surtout dans l'éther de pétrole.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^5O.C^6H^5CO$.
Carbone	42.27	42.10
Hydrogène	1.44	1.35
Chlore	47.93	: 47.91

Le poids moléculaire a été pris dans le benzène :

$$M = 49 \frac{2,0264 \times 100}{33,2154 \times 0,85} = 382,9.$$

Calculé pour $C^6Cl^5O.C^6H^5.CO$: 370,5.

Très stable, il n'éprouve pas de saponification après une heure d'ébullition avec la potasse aqueuse à 20 0/0 ; pour le saponifier, il est nécessaire de le chauffer pendant plusieurs heures en tube scellé à 120° avec une solution de potasse alcoolique.

La série des réactions observées permet de saisir le mécanisme de la formation des éthers du pentachlorophénol au moyen des chlorures d'acides et de l'hexachlorophénol, en présence du chlorure d'aluminium anhydre.

Dans le premier stade, le chlorure d'aluminium se combine à l'hexachlorophénol, avec élévation de température et sans dégage-

ment d'acide chlorhydrique, pour donner très probablement un produit d'addition organo-métallique intermédiaire :

$$\begin{array}{ccc} & C{=}O & \\ ClC & & CCl \\ ClC & & CCl \\ & C{=}Cl^2 & \end{array} + Al^2Cl^6 = \begin{array}{ccc} & C\begin{smallmatrix}Cl\\ O\text{-}Al^2Cl^5\end{smallmatrix} & \\ ClC & & CCl \\ ClC & & CCl \\ & C{=}Cl^2 & \end{array}$$

Cette combinaison se forme aussi en ajoutant du chlorure d'aluminium anhydre à une solution d'hexachlorophénol dans le sulfure de carbone.

Sous l'influence d'une élévation de température, ce composé organo-métallique se transforme en pentachlorophénate de chlorure d'aluminium et chlore :

$$\begin{array}{ccc} & C\begin{smallmatrix}Cl\\ O\text{-}Al^2Cl^5\end{smallmatrix} & \\ ClC & & CCl \\ ClC & & CCl \\ & C{=}Cl^2 & \end{array} = \begin{array}{ccc} & C\text{-}O\text{-}Al^2Cl^5 & \\ ClC & & CCl \\ ClC & & CCl \\ & CCl & \end{array} + Cl^2$$

Le chlore se trouvant, à l'état naissant, en présence du sulfure de carbone, donne du chlorure de soufre et du chlorosulfure de carbone (Kolbe) :

$$CS^2 + 2Cl^2 = SCl^2 + CSCl^2.$$

Le chlorure d'acide réagit à son tour sur le pentachlorophénate de chlorure d'aluminium pour produire l'éther correspondant du pentachlorophénol ; par exemple avec le chlorure d'acétyle :

$$\begin{array}{ccc} & C\text{-}O\text{-}Al^2Cl^5 & \\ ClC & & CCl \\ ClC & & CCl \\ & CCl & \end{array} + CH^3.COCl = \begin{array}{ccc} & C\text{-}O\text{-}CO.CH^3 & \\ ClC & & CCl \\ ClC & & CCl \\ & CCl & \end{array} + Al^2Cl^6$$

Quant à la formation d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique dès qu'on élève la température à 35-40°, elle peut s'expliquer par une réaction secondaire du chlore naissant sur le chlorure d'acide.

Le chlorure d'aluminium anhydre réagissant, dans les mêmes conditions, sur une dissolution de pentachlorophénol et de chlorure d'acétyle dans le sulfure de carbone, m'a permis d'obtenir aussi de l'acétate de pentachlorophénol très pur. Dans cette préparation, il se dégage beaucoup plus d'acide chlorhydrique, environ 1 molé-

cule; il ne se forme ni chlorosulfure de carbone ni chlorure de soufre.

Cette nouvelle méthode de préparation des éthers du pentachlorophénol a le grand avantage d'éviter l'emploi des tubes scellés; elle permet de préparer facilement et rapidement une grande quantité de ces éthers, avec un rendement élevé.

Je me propose d'appliquer cette méthode à la préparation de quelques éthers de phénols monoatomiques et polyatomiques, car elle me paraît susceptible d'être généralisée.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale et pharmaceutique de la Faculté de médecine de Lyon).

N° 63. — Action du chlorure d'aluminium sur l'hexachlorophénol α; par M. Et. BARRAL.

Les résultats obtenus sont différents suivant les conditions dans lesquelles on opère; aussi j'examinerai les quatre cas suivants :

I. — Dans une première expérience, une molécule d'hexachlorophénol α et 1/8 de molécule de Al^2Cl^6 ont été chauffés en tube scellé pendant vingt-quatre heures à 160-165°.

Le tube ne contient pas de chlore libre, peut-être un peu d'oxychlorure de carbone, et une masse brune, molle, d'aspect cristallin donnant un peu de chlore libre quand on la décompose par l'eau. Cette matière est séparée, lavée, desséchée, puis traitée par le benzène qui laisse un résidu organo-métallique brun complètement insoluble.

Par refroidissement et évaporation de la dissolution, j'obtiens deux sortes de cristaux :

1° Des aiguilles blanches de pentachlorophénol, qui sont purifiées par cristallisation dans le benzène; le corps obtenu fond à 184-185°, est soluble dans la soude et contient 66,52 0/0 de chlore (théorie pour $C^6Cl^5.OH$: 66,60 0/0);

2° De petits cristaux jaunes de chloranile, fusibles en tube fermé à 286-288° en un liquide jaune orangé, sublimables par la chaleur en belles paillettes jaune d'or, solubles dans la soude avec coloration rouge.

Dans cette réaction, puisqu'il ne s'est pas dégagé de chlore dans la première phase de l'opération, c'est-à-dire en chauffant de l'hexachlorophénol avec très peu de chlorure d'aluminium, on peut en conclure avec beaucoup de probabilité qu'il s'est formé une combinaison organo-métallique d'une molécule de chlorure d'aluminium avec deux, trois, quatre et même six molécules d'hexachlo-

rophénol. Ce produit d'addition, décomposé par l'eau, a donné du chloranile, du pentachlorophénol, de l'alumine, du chlore et de l'acide chlorhydrique :

```
              Cl-C⁶Cl⁶
                 |
                 O
                 |
Cl-C-O ——— Al²Cl³ ——— O-C-Cl
   /  \                 /  \
ClC    CCl           ClC    CCl
 ||     ||            ||     ||
ClC    CCl           ClC    CCl
   \  /                 \  /
   C=Cl²                C=Cl²
```

$$+ 4H^2O = Al^2O^3 + 2C^6Cl^5.OH + C^6Cl^4O^2 + 6HCl + 2Cl^2$$

C'est l'explication la plus plausible, car il s'est formé environ deux fois plus de pentachlorophénol que de chloranile.

II. — On chauffe en tube scellé, pendant vingt-quatre heures à 170-175°, deux molécules d'hexachlorophénol et une molécule de chlorure d'aluminium anhydre. En fondant au chalumeau la pointe effilée du tube, il se dégage beaucoup d'oxychlorure de carbone reconnaissable à son odeur, à son action physiologique; le gaz n'émet pas de fumée à l'air, n'est pas mélangé à du chlore libre et donne avec l'eau de chaux un précipité de carbonate qui se dissout très rapidement dans l'acide chlorhydrique formé dans la décomposition de l'oxychlorure de carbone par la chaux.

La matière contenue dans le tube est semi-fluide, noire, avec de longues aiguilles moins colorées; projetée dans l'eau, elle se décompose avec élévation très notable de la température et dégagement d'oxychlorure de carbone, et prend une coloration jaune. Laissée pendant vingt-quatre heures dans l'eau, lavée et séchée, elle se présente sous l'aspect d'une masse formée de longues aiguilles blanches, flexibles, imprégnées d'une matière visqueuse jaune que l'éther de pétrole enlève facilement.

Le produit principal est du benzène hexachloré, qui a été caractérisé, après cristallisation dans le benzène, par son insolubilité dans la soude, son point de fusion 220-222° et le dosage du chlore.

Dans ces conditions, le chlorure d'aluminium a décomposé l'hexachlorophénol en benzène hexachloré et oxychlorure de carbone, comme produits principaux.

III. — L'addition de 13gr,3 de chlorure d'aluminium (1 mol.) à une solution froide de 30 grammes d'hexachlorophénol (2 mol.) dans 80 grammes de sulfure de carbone, détermine une très notable élévation de la température correspondant à la formation d'une combinaison cristallisée, qui peut être mise en évidence en refroidissant le liquide. Pour terminer la réaction, le mélange est chauffé

pendant quelques minutes à 40-50° ; la solution, d'abord jaune, devient brune à cette température.

Le lendemain, le ballon contient des cristaux bruns, translucides, recouverts d'un liquide plus foncé, renfermant du chlorosulfure de carbone, du chlorure de soufre et une combinaison organo-métallique, en dissolution dans le sulfure de carbone. Le résidu de l'évaporation de ce dissolvant, décomposé par l'eau, séché et traité par le benzène, donne une solution qui abandonne du pentachlorophénol, et du soufre provenant de la décomposition du chlorure de soufre.

Les cristaux bruns, décomposés par l'eau, donnent du pentachlorophénol assez coloré, et quelques petits cristaux blancs, nacrés, fusibles à 260-265° (environ 0gr,30).

Dans la première phase de la réaction, il se forme une combinaison organo-métallique, qui est très probablement un produit d'addition de l'hexachlorophénol et du chlorure d'aluminium ; cette substance est décomposée par la chaleur en chlore et pentachlorophénate de chlorure d'aluminium :

$$
\begin{array}{c}
\quad Cl \\
C\!\!<\!\!O\text{-}Al^2Cl^5 \\
ClC \quad CCl \\
ClC \quad CCl \\
C\!=\!Cl^2
\end{array}
= Cl^2 +
\begin{array}{c}
C\text{-}O\text{-}Al^2Cl^5 \\
ClC \quad CCl \\
ClC \quad CCl \\
CCl
\end{array}
$$

que l'eau décompose en pentachlorophénol :

$$C^6Cl^5.O.Al^2Cl^5 + H^2O = C^6Cl^5.OH + Al^2Cl^5.OH.$$

IV. — L'expérience précédente est recommencée ; mais au lieu de se contenter de porter le mélange pendant quelques minutes seulement à 40-50°, on le chauffe au réfrigérant ascendant, en maintenant le sulfure de carbone à l'ébullition pendant huit heures environ.

Le produit de la réaction, beaucoup plus coloré, presque noir, contient aussi du chlorosulfure de carbone et du chlorure de soufre, il donne, après décomposition par l'eau, un peu de pentachlorophénol, du soufre, et environ 2 à 3 grammes d'une matière blanche, peu soluble dans le benzène, qui est cependant son meilleur dissolvant.

Ce nouveau corps, purifié par plusieurs cristallisations dans le benzène, se présente sous forme de très petits cristaux parfaitement blancs, nacrés, commençant à se sublimer vers 250°, fusibles à 265-268°, volatils sans décomposition.

Complètement insoluble dans l'eau, cette substance se dissout à peine dans l'alcool ou la ligroïne, un peu mieux dans le benzène.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé.				Calculé
	I.	II.	III.	IV.	pour $C^{13}Cl^{10}O^3$.
Carbone........	27.86	28.11	»	»	27.91
Hydrogène......	0.19	0.09	»	»	0.00
Chlore..........	»	»	63.42	63.27	63.50

Ce corps est du carbonate de phényle perchloré : $CO<{O.C^6Cl^5 \atop O.C^6Cl^5}$.

En effet, si on le chauffe pendant plusieurs heures à l'ébullition avec une solution concentrée de potasse caustique dans l'alcool absolu, on obtient du carbonate de potassium et du pentachlorophénate de potassium.

La formation d'oxychlorure de carbone dans l'expérience II, permet de faire un rapprochement entre la synthèse de ce corps et celle du carbonate de phényle, obtenu en faisant réagir de l'oxychlorure de carbone sur le phénol en présence du chlorure d'aluminium anhydre.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale et pharmaceutique de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 64. — Sur la pipéronylidène-acétone ; par M. L. ROUSSET.

Si l'on dissout 20 grammes de pipéronal pur régénéré de sa combinaison bisulfitique dans 50 grammes de diméthylcétone, et si l'on ajoute à cette solution 500 grammes d'eau et 50 grammes de soude à 10 0/0, on constate qu'en agitant, la masse s'échauffe et il se produit un précipité de couleur jaune clair. Au bout d'une heure, la réaction est terminée. On recueille le précipité, puis on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient des aiguilles prismatiques de couleur jaune clair, appartenant au système monoclinique ou au système triclinique. La petitesse des cristaux n'a pas permis d'étudier la zone du prisme et par suite de fixer la forme cristalline.

Ces cristaux sont constitués par la pipéronylidène-acétone

$$C^6H^3 \begin{cases} <{O \atop O}>CH^2 \\ CH=CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{cases}.$$

Soumis à l'analyse, ce composé fournit les résultats suivants :

	gr
Matière	0,2343
Eau	0,1133
Acide carbonique	0,5965

ce qui fait en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H	5.37	5.26
C	69.32	39.47

Cette réaction donnant naissance à la pipéronylidène-acétone se fait avec des rendements excellents.

Les cristaux de ce corps sont fusibles à 96°,5 ; ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'eau chaude, mais très solubles dans l'éther, le benzène et l'alcool bouillant. Ce corps est, en outre, volatil avec la vapeur d'eau et cristallise par refroidissement sous forme de belles aiguilles blanches dénuées d'odeur, tandis que le corps primitif cristallisé dans l'alcool possède une odeur agréable.

La pipéronylidène-acétone se combine avec l'hydroxylamine fournie par le réactif de Crismer et en solution alcoolique. La combinaison se précipite par addition d'eau sous forme de cristaux blancs que l'on fait ensuite recristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Cette oxime répond à la formule

$$C^6H^3\begin{cases} -O \\ -O \end{cases}>CH^2 \qquad \\ \diagdown CH=CH-\overset{\overset{AzOH}{\|}}{C}-CH^3 .$$

car sa combustion donne les résultats suivants :

	gr
Matière	0,4868
Eau	0,2357
Acide carbonique	1,1459

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H	5.38	5.36
C	64.20	64.39

Cette oxime est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, mais très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Elle fond en se décomposant vers 179°.

Si l'on dissout la pipéronylidène-acétone dans le chloroforme et si l'on verse peu à peu dans cette solution une dissolution de brome dans le chloroforme jusqu'à ce qu'il n'y ait plus décoloration de la

solution de brome, on constate que la pipéronylidène-acétone fixe le brome sans dégager de l'acide bromhydrique. En chassant le chloroforme par évaporation, il reste une masse brune qui, prise par la ligroïne bouillante, donne par refroidissement des cristaux blancs fusibles à 76° et qui constituent le bromure

$$C^6H^3 \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} CH^2 \atop \diagdown CHBr\text{-}CHBr\text{-}CO\text{-}CH^3 .$$

En effet, le dosage de brome dans ce composé fournit les résultats suivants :

Substance	0gr,4411
Bromure d'argent	0,4675

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Br	45.10	45.70

Ce bromure se décompose à 100° au bain-marie.

Si l'on fait tomber sur la pipéronylidène-acétone un mélange chromosulfurique capable de dégager O^6 par molécule, on constate que la liqueur se réduit, et la pipéronylidène-acétone s'oxyde avec dégagement de chaleur. Pour rechercher les acides formés, on agite 5 fois à l'éther la solution, on distille l'éther, et le résidu est chauffé à l'ébullition avec une dissolution de carbonate de sodium. On laisse refroidir et l'on filtre.

On met dans la solution les acides en liberté avec l'acide sulfurique à 25 0/0. Les acides volatils sont entraînés par un courant de vapeur d'eau. Cette solution acide est neutralisée par la baryte, on évapore à sec le sel obtenu, puis on le sèche. L'analyse de ce sel de baryum montre que les acides volatils sont formés par de l'acide acétique. En effet, on a :

Matière	0gr,5832
Sulfate de baryum	0,5394

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ba	54.38	53.72

Pour chercher les acides fixes, on prend la solution aqueuse que l'on a soumise à l'action de la vapeur d'eau et on l'agite 5 fois à l'éther. On distille l'éther, et le résidu pris par de l'éther laisse

déposer des cristaux blancs fusibles à 229° et qui se subliment avant de fondre, comme le fait l'acide pipéronylique.

De plus, pendant l'oxydation, on observe un dégagement gazeux d'anhydride carbonique. Ces résultats concordent bien avec la formule donnée à ce produit de condensation.

N° 65. — Combinaison de l'hexaméthylène-amine avec l'iodure de bismuth, par M. DELÉPINE.

H. Ley (1) a décrit trois combinaisons différentes de l'hexaméthylène-amine avec l'iodure de bismuth. Celle dont je parle ici en est une quatrième : le nombre de ces combinaisons me paraît d'ailleurs fort grand, vu la multiplicité de la fonction azotée de cette base. Avant la publication du travail de Ley, j'en avais eu, mais je ne m'étais pas arrêté à une formule exacte, la composition du produit variant avec la nature du réactif, son acidité, sa concentration, celle de la base et aussi avec la proportion variable des sels étrangers (sels ammoniacaux, par exemple). C'est en me servant d'un réactif obtenu par double décomposition entre le sulfate acide de bismuth et l'iodure de potassium et en versant dans un excès de réactif une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine que j'ai obtenu la nouvelle combinaison. Il se fait d'abord un précipité dense, jaune orangé, que le microscope montre formé de petites granulations transparentes carrées, ou carrées et ombrées dans les coins (cubes et cuboctaèdres probablement). On chauffe à 50-60° pendant quelques minutes pour donner de la cohésion au précipité et on abandonne pendant plusieurs mois en flacon bouché. Le précipité se transforme lentement en aiguilles plus rouges que le produit primitif. On le jette sur un filtre, on essore à la trompe, on lave avec du réactif dilué, puis à l'alcool à 90°.

L'analyse de ce corps a donné les chiffres suivants :

		gr	gr
I et II.	Matière..................	0,4542	0,3542
	Oxyde de bismuth	0,0850	0,0664
III et IV.	Matière................ .	0,6448	0,3080
	Iodure d'argent..........	0,7008	0,3344
V et VI.	Matière..................	0,3248	0,4376
	Azote (méthode Kjeldahl).	0,02448	0,0328
VII et VIII.	Matière..................	2,1644	1,6972
	Perte de poids à 100°	0,1178	0,0940

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 278, p. 57, 60.

Soit, en centièmes, pour les résultats obtenus et pour les résultats calculés pour la formule

$5(C^5H^{12}Az^4.HI).3(BiI^3.IH)+12H^2O$ ou $5(C^6H^{12}Az^4.HI.3(BiI^4H.4H^2O)$

	Trouvé.								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Calculé.
Bismuth......	16.77	16.80	»	»	»	»	»	»	16.83
Iode..........	»	»	58.72	58.68	»	»	»	»	58.24
Azote.........	»	»	»	»	7.53	7.49	»	»	7.55
Eau...........	»	»	»	»	»	»	5.44	5.53	5.82

Le produit, chauffé graduellement, devient d'un beau rouge vif à 90° sans perdre sa transparence au microscope ; à 100°, sa couleur devient plus rouge encore, en même temps que la perte signalée s'effectue. Le produit sec conserve sa couleur rouge, si on le met à l'abri de l'air ; si on le laisse au contact de ce dernier agent, il en absorbe la vapeur d'eau sans changer sensiblement de teinte ; ce n'est qu'au bout d'un temps très long qu'il prend une teinte plus pâle. Le produit déshydraté qu'on a laissé revenir à son poids initial donne le même pourcentage d'azote que le produit primitif (trouvé : 7,54 d'azote au lieu de 7,55). C'est donc bien de l'eau que la chaleur a chassée.

N° 66. — Sur l'hexaméthylène-amine *(suite)*. **Solubilités, hydrate, bromure, sulfate, phosphate,** par **M. DELÉPINE.**

L'hexaméthylène-amine a été signalée comme appartenant au système rhomboédrique. J'ai eu entre les mains des cristaux obtenus par évaporation très lente d'une solution aqueuse saturée et qui, à l'œil, présentaient, en effet, une zone hexagonale très nette, mais on pouvait aussi bien les orienter avec un axe passant par le sommet des pointements à quatre arêtes. Ils ressemblaient alors à des dodécaèdres rhomboïdaux. En orientant le cristal pour lui donner la notation d'un rhomboèdre portant une ceinture hexagonale, j'ai trouvé les angles (observés).

pp................................	60°26′ et 60°22′
pd................................	60°37′ et 60°22′
dd................................	59°56′

Le dodécaèdre rhomboïdal exige tous angles égaux à 60°. Je crois donc que l'hexaméthylène-amine appartient au système cubique, ou bien à un rhomboèdre qui s'en rapproche extrêmement.

La solution alcoolique dépose également l'hexaméthylène-amine

sous cette forme. Ce sont des cristaux extrêmement limpides, très réfringents, dont les faces sont le plus souvent toutes losangiques; quelquefois cependant deux de ces faces sont hexagonales par suite d'un aplatissement du cristal suivant deux faces diamétralement opposées.

L'hexaméthylène-amine est soluble dans une foule de dissolvants : eau, alcool, chloroforme, acétone, benzène, acide acétique, etc.

J'ai trouvé pour solubilité à 12° :

	gr
Dans l'eau	81,30 %
Dans l'alcool absolu	3,22
Dans le chloroforme	8,09

L'éther ne la dissout pas sensiblement.

Hydrate. — Cet hiver, ayant abandonné à une température voisine de 0° une solution d'hexaméthylène-amine saturée, j'ai vu se former des prismes striés rappelant beaucoup l'aspect du nitre, atteignant une longueur égale à celle du vase, très transparents quand on les isole. Ces cristaux, privés de leur eau-mère à la trompe et essorés dans du papier buvard, s'effleurissent rapidement même dans une atmosphère à 4 ou 5° au-dessus de 0°, en prenant l'apparence de sulfate de soude effleuri. Ces particularités indiquent l'existence d'un hydrate. Le résultat suivant en indique la formule :

	gr
Matière	1,2824
Perte de poids dans le vide sec	0,5658
D'où eau %	44.12

Le calcul pour la formule $C^6H^{12}Az^4.6H^2O$ exige 43,55 0/0 d'eau. On voit donc, que cet hydrate a précisément la formule totale de ses composants :

$$6CH^2O + 4AzH^3 = C^6H^{12}Az^4.6H^2O.$$

Ce corps fond au-dessous de 15° en donnant de l'eau en quantité insuffisante pour dissoudre l'hexaméthylène-amine qu'il contient et dont l'excès se précipite sous forme de poudre blanche. Il ne sent pas du tout l'aldéhyde formique.

(J'avais obtenu ce corps au commencement de février, j'en avais réservé la publication pour plus tard, en même temps que d'autres résultats relatifs à l'hexaméthylène-amine. Dans la séance du 22 février, MM. Brochet et Cambier l'ont signalé de leur côté).

Sels. — Boutleroff a décrit le chlorhydrate qu'il obtint par addition d'acide chlorhydrique à la base en solution alcoolique; il trouva

que le sel formé avait la formule $C^6H^{12}Az^4.HCl$ (1). Tollens a décrit un nitrate bien cristallisé $C^6H^{12}Az^4.2AzO^3H$ (2). Dans la synthèse de cette base par le chlorobromure de méthylène, j'ai signalé un bromhydrate de formule $C^6H^{12}Az^4HBr$. J'ai étudié la cristallographie de ce sel à cause des particularités qu'il présente lorsqu'il s'est spontanément déposé du sein des substances génératrices (3).

Ce sont des rhomboèdres très brillants, très transparents à une de leurs extrémités, tandis qu'à l'autre extrémité le rhomboèdre se complique de scalènoèdres souvent assez peu inclinés les uns par rapport aux autres, pour que la face p ainsi modifiée paraisse comme courbe. Il existe, en outre, les modifications b^1, d^1, a^1. Voici les mesures goniométriques (angles vrais) ainsi que les angles calculés pour vérifier la forme cristalline (les faces p modifiées sont trop peu nettes pour être déterminées).

Trouvé :

pp	96°47′, 96°55′, 96°43′
pb^1	138°20′, 138°38′
pd^1	131°30′

Calculé :

Axes	1 : 1 : 1 : 1,034
pb^1	138°24′
pd^1	131°36′
d^1d^1	59°48′15″

Sulfate $C^6H^{12}Az^4.SO^4H^2.H^2O$. — J'ai obtenu ce corps en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique à une solution d'hexaméthylène-amine dans l'alcool à 98°. Il se forme un précipité blanc cristallisé ; on le jette sur un filtre à la trompe, on enlève l'excès d'acide par des affusions d'alcool à 98° et on termine par un lavage à l'éther ; on sèche dans une cage à dessiccation.

Ce sont des cristaux fusibles à 108° ; si on chauffe plus, ils bouillonnent vers 130-140° (sans doute perte de H^2O), se solidifient ensuite pour refondre vers 188°. Ils ne changent pas de poids à 100°.

L'acide sulfurique y a été dosé par l'eau de baryte en présence de phénolphtaléine, sur laquelle l'hexaméthylène-amine est sans action. Voici les résultats des analyses :

I.	Matière	0gr,1520
	Acide sulfurique SO^4H^2	0,0581
II.	Matière	0,2502
	Azote	0,0541

(1) *Annalen*, t. 115, p. 322 ; 1860.
(2) *D. ch. G.*, t. 24, p. 695 ; *Bull.*, t. 8, p. 96.
(3) *Bull.*, t. 11, p. 551 ; 1894.

Soit en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.SO^4H^2.H^2O$.
Acide sulfurique....	38.22	»	38.28
Azote.............	»	21.61	21.87

Phosphate $5C^6H^{12}Az^4.6PO^4H^3.10H^2O$. — Préparé comme précédemment en employant l'acide phosphorique sirupeux. Le précipité se présente sous forme de cristaux nacrés, fusibles à 188° en se décomposant :

		gr	gr
I et II.	Matière.....................	0,3334	0,2798
	Azote.......................	0,0623	0,0541
III.	Matière..................................		0,4342
	Pyrophosphate de Mg.....................		0,1983
IV.	Matière..................................		0,5650
	Perte de poids à 100°....................		0,0700

D'où, en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.	Trouvé. IV.	Calculé pour la formule.
Azote...........	18.67	19.38	»	»	19.07
Acide PO^4H^3....	»	»	40.33	»	40.05
$10H^2O$..........	»	»	»	12.37	12.25

Le caractère commun de ces trois sels, c'est de fondre, en jaunissant, vers 188° : cette température est très voisine de celle même où l'hexaméthylène-amine, en tubes scellés, se décompose suivant un mode complexe qui est à l'étude.

En outre, leur existence montre que la basicité de l'hexaméthylène-amine a quelque chose d'indéfini : il suffit de varier l'acide pour voir entrer des quantités variables d'hydrogène acide dans la molécule du sel. Leur saveur est extrêmement acide, surtout celle du sulfate.

N° 67. — Sur l'hexaméthylène-amine *(suite)*. Sels d'ammoniums : iodamylate; action des acides : formation d'amines primaires ; par M. DELÉPINE.

Vohle (1) a décrit les combinaisons de l'hexaméthylène-amine avec l'iodure de méthyle, d'éthyle et de méthylène. Ces corps font

(1) *Bull.* t. 47 ; *D. ch. G.*, t. 19, p. 1840.

ressortir le caractère base tertiaire de l'hexaméthylène-amine. J'ai essayé vainement de fixer plusieurs molécules d'iodure sur cette base : si on prolonge l'action, on passe à un ordre de réactions plus compliquées, au cours desquelles il y a formation de nombreuses amines : ainsi, en chauffant plusieurs heures un mélange d'hexaméthylène-amine, d'iodure d'éthyle et d'alcool absolu on obtient à la distillation sur la potasse des bases gazeuses, puis des huiles passant jusqu'à 300°. Les rendements sont assez forts, mais j'ai opéré sur trop peu de substance pour faire des fractionnements ; j'espère bien revenir sur ce sujet.

Iodamylate d'hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I$. — On obtient ce corps en quelques minutes lorsqu'on chauffe à reflux à la température d'ébullition, un mélange d'alcool amylique, d'iodure d'amyle et de base. La dissolution qui se produit d'abord est suivie d'une prise en masse ; on cesse le feu ; on essore à la trompe et on lave de préférence au chloroforme. Le produit se présente sous forme de masses nacrées d'odeur fortement amylique, due à une petite quantité d'impuretés difficiles à éliminer ; il est souvent jaune.

Il est préférable de prendre une solution chloroformique d'hexaméthylène-amine, d'y ajouter 1 fois 1/4 à 1 fois 1/2 la quantité théorique d'iodure d'amyle et de chauffer à reflux pendant sept ou huit heures à la température d'ébullition du mélange. On obtient un précipité nacré que des lavages au chloroforme rendent absolument blanc.

Les liquides mères sont colorés en jaune et contiennent des produits complexes qui, distillés avec la potasse fournissent des produits fortement basiques depuis 80 jusqu'à 300° et plus. Les portions fortes passent vers 95° et 250-260° : ce sont certainement des amylamines formées comme les amines obtenues avec l'iodure d'éthyle.

L'iodamylate d'hexaméthylène-amine forme des lamelles nacrées, blanches, d'une légère odeur amylique, très amères, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool fort, encore moins dans l'éther ou le chloroforme, fusibles vers 156°, mais jaunissant déjà à 146°, c'est-à-dire à quelques degrés au-dessus du point d'ébullition de l'iodure d'amyle.

Analyse.

I.	Matière	0gr,3164
	Azote	0,0503
II.	Matière	0,5490
	Iodure d'argent	0,3752

d'où en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I$.
Azote	15.90	»	16.56
Iode	»	36.95	37.86

Ce corps, dissous dans l'eau, précipite par le réactif iodo-ioduré. La précipitation cesse quand on a ajouté 3 atomes d'iode par molécule d'iodamylate. Lavé modérément à l'eau froide et séché, il se présente sous forme de poudre cristalline vert foncé fusible à 127°, se ramollissant déjà à 117°. L'analyse conduit à la formule $C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I.I^3$.

I.	Matière	0gr,7600
	Azote	0,0614
II.	Matière	0,3296
	Iodure d'argent	0,4248

d'où en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Azote	8.07	»	7.78
Iode	»	69.99	70.65

Tri-iodure d'iodométhylate d'hexaméthylène-amine

$C^6H^{12}Az^4.CH^3I.I^3$.

— Préparé comme le précédent, c'est un corps cristallisé vert, fusible nettement à 144°. Il ne change pas de poids à 100°.

Analyse.

I.	Substance	0gr,6524
	Azote	0,0551
II.	Substance	0,4536
	Iodure d'argent	0,6442

d'où en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Azote	8.45	»	8.45
Iode	»	76.73	76.62

L'existence de ces deux corps indique qu'après l'addition d'un groupement iodalcoylé, l'hexaméthylène-amine fixe encore 3 atomes d'iode. J'ai cependant obtenu avec l'iodo-éthylate et une solution

concentrée d'iode ioduré employée en excès un tétraiodure correspondant à la formule $C^6H^{12}Az^4.C^2H^5I.I^4 + 6H^2O$. Ce corps fond à 67° et se sépare alors en deux couches: l'inférieure est l'iodure fondu, la supérieure est de l'eau légèrement colorée par de l'iode.

Analyse.

		gr
I.	Matière	0,8134
	Azote	0,0521
II.	Matière	0,6650
	Iodure d'argent	0,8600
III.	Matière	0,9718
	Perte de poids à 100°	0,1162

d'où en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.	Calculé pour la formule.
Azote	6.40	»	»	6.14
Iode	»	69.90	»	69.62
Eau	»	»	11.95	11.84

Action des acides sur les iodométhylate et iodamylate d'hexaméthylène-amine. — Puisque l'acide chlorhydrique détruit l'hexaméthylène-amine selon l'équation :

$$C^6H^{12}Az^4 + 4HCl + 6H^2O = 6CH^2O + 4AzH^4Cl,$$

il était rationnel de se demander si en agissant sur les iodalcoylates il ne réagirait pas selon une équation analogue :

$$C^6H^{12}Az^4.RI + 3HCl + 6H^2O = 6CH^2O + 3AzH^4Cl + AzH^3.RI.$$

Cela devrait se produire, si l'action hydratante ne porte pas sur la fraction :

$$-Az\begin{cases} CH^3 \\ I \end{cases}$$

pour en séparer le groupement CH^3I, si ce groupement est plus solidement lié à l'azote que les CH^2 de l'hexaméthylène-amine.

Les corps AzH^3RI ainsi engendrés ne seraient autres que des sels d'amines primaires.

Le premier essai a porté sur l'iodométhylate. En faisant bouillir ce corps dans une capsule avec une trentaine de fois son poids d'acide chlorhydrique au dixième, on obtient au bout de vingt minutes une solution qui, avec le réactif bismuthique, fournit un abondant précipité de larges paillettes hexagonales d'un rouge vif en

masse, mordorées et miroitantes quand elles sont suspendues dans la liqueur. De l'hexaméthylène-amine mise à bouillir comparativement dans les mêmes conditions ne donne rien avec le réactif en question. Ces paillettes, recueillies sur un filtre, sont privées facilement de leur eau-mère à la trompe et, lavées à l'alcool à 90°, elles ont donné, après dessiccation, les chiffres suivants à l'analyse :

		gr
I.	Substance	0,5216
	Iodure d'argent	0,6692
II.	Substance	0,3486
	Oxyde de bismuth	0,0968

d'où en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $(CH^3AzH^2.HI)^3(BiI^3)^2$.
Iode	69.34	»	69.66
Bismuth	»	24.89	25.13

Pour vérifier que le corps formé était la monométhylamine, on a transformé une portion du bismuthate en chloroplatinate qui a été analysé :

	gr
Matière	0,3516
Platine	0,1458
Platine 0/0	41.46

Le calcul pour $(CH^3.AzH^2.HCl)^2PtCl^4$ exige 41,68 0/0 de platine. Ce chloroplatinate était d'un jaune d'or et en paillettes plus ou moins bien hexagonales.

La réaction est très près d'être quantitative, d'après le poids de bismuthate recueilli dans une expérience faite exprès. Il est bon d'opérer avec des solutions un peu concentrées, vu la solubilité du bismuthate de méthylamine dans le réactif.

Comme ici on chaufle, et que l'aldéhyde formique produite se trouve momentanément en contact avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il pourrait se faire que, selon une réaction indiquée par J. Plöchl (*Bull.*, 1889) la méthylamine formée provînt de l'action de ces éléments l'un sur l'autre. L'expérience comparative que j'ai mentionnée montre que cette quantité serait, en tous cas, inférieure à la limite de sensibilité du réactif bismuthique dans les conditions où j'ai opéré ; de plus, d'après l'indication de l'auteur, il faut que le contact soit prolongé et les liquides concentrés, ce qui n'existe pas dans les expériences que j'ai faites. Pendant la réaction, il se dégage une odeur insupportable d'aldéhyde formique, de sorte que

je puis dire que cet élément se trouvant éliminé, il se trouve mis hors d'action (1).

Pour prouver que la méthylamine formée provenait bien (au moins presque totalement) de l'existence du groupement $\equiv Az<^{CH^3}_{I}$, je me suis adressé à l'iodamylate, et c'est même pour vérifier cette conséquence que je l'ai préparé. Le résultat a confirmé mon attente : l'hydratation est seulement plus lente ; il faut réitérer plusieurs fois l'action de l'acide chlorhydrique et chauffer pendant plusieurs heures. Le liquide obtenu, distillé avec la potasse caustique, donne d'abord de l'ammoniaque et peut-être un peu de méthylamine puis, vers 100°, une base plus légère que l'eau, très soluble dans ce véhicule, d'odeur amylique. Elle passe presque tout entière dans les premières portions. Si on pousse plus loin la distillation, l'eau entraîne une petite quantité de gouttelettes huileuses qui la surnagent sans s'y dissoudre, d'odeur également amylique. J'ai observé que ce composé se produisait en d'autant plus grande abondance que la chauffe avait été moins prolongée, et je m'en réserve l'étude.

Les premières portions distillées, additionnées de potasse donnent un liquide surnageant, limpide et mobile, qui n'est autre que l'amylamine souillée d'un peu d'ammoniaque et du corps insoluble signalé. On peut séparer l'amylamine en la transformant en bismuthate : on filtre la solution bouillante. Le corps insoluble donne un bismuthate insoluble, l'ammoniaque n'en donne pas : par refroidissement, le bismuthate d'amylamine cristallise en jolies aiguilles mordorées, rouge brun après dessiccation. J'ai fait également le chloroplatinate. Les résultats analytiques ont été très satisfaisants :

I. Substance		0gr,3354
Oxyde de bismuth		0,0850

	Trouvé.	Calculé pour $(C^5H^{11}AzH^2HI)^3(BiI^3)^2$.
Bismuth 0/0	22.72	22.81

II. Substance		0gr,1350
Platine		0,1176

	Trouvé.	Calculé pour $(C^5H^{11}.AzH^2.HCl)^2PtCl^4$.
Platine 0/0	33.93	33.73

Il est bien probable que la réaction est générale et qu'avec d'au-

(1) Voir *D. ch. G.*, t. **21**, p. 2117 et *Bull.*, t. 1, p. 370.

tres sels d'ammoniums on obtient des résultats analogues. Ce procédé fournit donc un nouveau moyen de préparer les *amines primaires*.

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier, à l'École de pharmacie.)

N° 68. — Sur le pouvoir oxydant de la laccase ; par M. G. BERTRAND.

J'ai déjà décrit (1) comment il convient de traiter le latex de l'arbre à laque du Tonkin pour en extraire, d'une part, le laccol, de l'autre, un nouveau ferment soluble que j'ai désigné sous le nom de *laccase*.

Ce nouveau ferment a pour caractère spécifique de *provoquer l'oxydation directe des corps sur lesquels il agit ;* il se distingue donc de tous ceux antérieurement connus qui ne produisent que des hydratations et des dédoublements. J'avais déjà signalé ce fait en étudiant la transformation spontanée du latex en vernis noir ; cependant, en raison de sa nouveauté et de son importance, j'ai cru devoir l'établir d'une manière indiscutable. C'est le but des expériences que je vais décrire.

On se souvient que c'est à une modification du laccol, sous l'influence combinée de la laccase et de l'oxygène gazeux, qu'est dû le changement du latex en laque proprement dite. L'emploi du laccol semble donc tout indiqué pour étudier le rôle du nouveau ferment. Je l'ai néanmoins rejeté. Tel qu'on l'extrait du latex, le laccol possède, en effet, des propriétés rubéfiantes si énergiques que son maniement est très dangereux. De plus, son insolubilité dans l'eau oblige à l'émulsionner pour le rendre accessible à l'action de la laccase ; or, c'est là une condition expérimentale défavorable, car il est difficile d'obtenir des émulsions toujours identiques, non seulement quant à la stabilité, mais encore quant à l'état de division du laccol. Ce dernier présente, par suite, une surface d'attaque variable d'une expérience à l'autre.

Tous ces inconvénients disparaissent par l'emploi de certains phénols polyatomiques, corps auxquels le laccol ressemble beaucoup par l'ensemble de ses réactions, mais qui ne sont pas délétères et présentent sur lui le double avantage de se dissoudre dans l'eau, comme la laccase, et d'être mieux étudiés.

Voici comment il convient d'opérer pour bien mettre en évidence le rôle de la laccase. Dans un ballon à robinet, tenant le vide, on

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 11, p. 717.

fait passer, par aspiration, un volume connu de la solution du corps à oxyder et l'on stérilise le tout à + 120°. Après un refroidissement partiel, on joint le ballon avec une trompe à eau et l'on fait bouillir, sous vide, pendant quelques minutes, pour chasser les gaz dissous. Quand l'appareil est revenu à la température ordinaire, on aspire un peu de solution de laccase, préparée aussi aseptiquement que possible, puis on plonge le ballon dans un bain d'eau. L'équilibre de température étant atteint, on laisse rentrer l'air ; celui-ci occupe tout l'espace libre du ballon, à la température du bain et à la pression correspondante à celle du moment. On ferme le robinet, on relie le col du ballon à la pompe à mercure et l'on fait le vide dans la canalisation. On ouvre ensuite le robinet pour extraire les gaz contenus dans le ballon et en déterminer le volume. Comme il n'a pas fallu beaucoup de temps pour faire cette extraction de gaz, il suffit de laisser une deuxième fois le ballon communiquer avec l'atmosphère pour qu'il y rentre exactement le même volume d'air qu'on en avait extrait, à la même température et à la même pression. On ferme bien le ballon avant de le sortir du bain. Il n'y a plus qu'à le mettre en agitation continue à l'aide d'un moteur hydraulique. A la fin de l'expérience, on opère l'extraction des gaz et leur analyse.

Quand on opère ainsi avec l'hydroquinone, on voit la solution se colorer en rose, dès le début de l'agitation. Elle se fonce ensuite de plus en plus, et, après une demi-heure à une heure, il y apparaît des lamelles cristallines, d'un vert métallique, dont la quantité s'accroît rapidement. Après quelques heures, on constate que l'oxygène renfermé dans le ballon a presque complètement disparu.

C'est ainsi qu'un gramme d'hydroquinone, en solution à 1 0/0, ayant été agité pendant trois heures, en présence de laccase (1) et de 174^{cc},9 d'air, a absorbé 25^{cc},4 d'oxygène ; dans une seconde

(1) Dans cette expérience et dans toutes celles qui vont suivre, j'employais 0^{gr},100 de laccase brute, obtenue d'après la méthode que j'ai décrite (*loc. cit.*) et présentant la composition suivante :

Humidité (dosée à + 120°)	7.40 °/₀
Gomme (aratane et galactane)	86.77
Azote	0.41
Cendres (riches en manganèse)	5.58

Si l'on admet, comme pour les autres ferments solubles que la laccase possède la composition des matières albuminoïdes, on voit que 0^{gr},100 de laccase brute ne contient guère que 0^{gr},0025 de substances albuminoïdes représentées en totalité ou seulement en partie par le ferment.

expérience semblable, l'absorption d'oxygène a été, en quatre heures, de 32 centimètres cubes, le volume d'air étant de 220cc,1.

A la fin de l'expérience, le liquide exhale une odeur forte et caractéristique et l'on peut, après l'avoir séparé du précipité cristallin, en extraire de la quinone par agitation avec de l'éther. Quant au précipité, c'est de la quinhydrone.

En l'absence de laccase, ou avec de la laccase dont la solution a été maintenue cinq minutes à $+100°$, l'hydroquinone peut être agitée plusieurs jours à l'air sans absorber l'oxygène ni subir d'altération.

Il est donc hors de doute que l'*hydroquinone a été oxydée par l'oxygène gazeux sous l'influence de la laccase.* Ses hydrogènes phénoliques ont passé à l'état d'eau et il s'est fait de la quinone, conformément à l'équation bien connue

$$2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + O^2 = 2H^2O + 2C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right. .$$

C'est la quinone ainsi formée qui donne son odeur à la solution et produit, en se combinant à l'excès d'hydroquinone non oxydée, les cristaux peu solubles de quinhydrone.

L'oxydation diastasique de l'hydroquinone donne de bons rendements en quinhydrone. En faisant barbotter un courant d'air dans une solution contenant

	A.	B.
Hydroquinone	2gr	3gr
Eau	50	50
Laccase brute	0,2	0,2

j'ai obtenu :

	Quinhydrone.
	gr
En A, après 15 heures	1,66 (83 0/0)
En B, après 30 heures	2,34 (78 0/0)

il y avait, en outre, une certaine quantité de quinone impossible à évaluer exactement, à cause de la volatilité de ce corps.

Si, au lieu d'hydroquinone, c'est du pyrogallol qu'on traite par la laccase, en présence de l'air, le corps insoluble qui se précipite est une poudre sublimable en belles aiguilles rouge orangé, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, donnant une liqueur bleue avec l'ammoniaque et identique avec la purpurogalline que M. Aimé Girard a obtenue le premier, en oxydant le pyrogallol par le nitrate d'argent ou le permanganate de potassium (1). En analy-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences, t.* 49. p. 865. — La production lente de purpurogalline aux dépens d'un mélange de pyrogallol et de

sant les gaz qui restent dans le ballon, on observe qu'une grande partie de l'oxygène disparu est remplacée par du gaz carbonique.

Après avoir vérifié, comme contrôle, que la solution de 1 gramme de pyrogallol dans 60 centimètres cubes d'eau n'absorbait que $0^{cc},5$ d'oxygène en vingt-quatre heures, sans dégager de CO^2, j'ai répété l'opération en présence de laccase, mais en diminuant beaucoup la durée de l'agitation. Les résultats ont été les suivants :

	Oxygène absorbé.	CO^2 dégagé.
	cc	cc
1re expérience : après 5 heures...	23,3	13,7 (1)
2e expérience : après 6 heures....	29,8	16,4

Ce premier exemple de réaction diastasique avec échanges gazeux est très remarquable. Il ressemble, en quelque sorte, à une respiration artificielle et, peut-être, représente-t-il un phénomène très voisin de ceux qui accompagnent la respiration des végétaux. En tous cas, il est certain que les oxydations diastasiques ne sont pas rares en physiologie végétale. Comme j'ai l'intention de le montrer plus tard, en effet, la laccase se rencontre dans un assez grand nombre de plantes. De plus, elle peut oxyder, de la même manière qu'elle oxyde le pyrogallol, des corps qu'on trouve fréquemment chez ces mêmes plantes. Je puis citer l'acide gallique et le tannin.

En opérant sur 1 gramme d'acide gallique dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, j'ai obtenu, par la méthode décrite plus haut :

	Oxygène absorbé.	CO^2 dégagé.
	cc	cc
1re expérience : après 4 heures...	12,0	8,8 (2)
2e expérience : après 15 heures...	15,0	9,2

Comme on le voit, le rapport $\frac{CO^2}{O}$ est ici très élevé. Pendant les quatre premières heures de l'oxydation, alors que la diastase est

gomme arabique a été signalé par Struve en 1872 (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 143, p. 160). MM. de Clermont et Chautard l'ont utilisée en 1882, et ils ont cru reconnaître, à cette occasion, que la gomme intervenait d'une autre manière qu'un ferment (*C. R. de l'Acad. des sciences*, t. 94, p. 1254), mais j'ai reconnu, pour ma part, que la laccase existait dans les gommes arabique et du Sénégal : les solutions de ces gommes oxydent le laccol, le pyrogallol, etc., quand elles n'ont pas été chauffées. Je n'ai pas trouvé de laccase dans la partie soluble de la gomme du cerisier.

(1) Le volume d'air initial était de $167^{cc},7$ dans la première expérience et de $169^{cc},5$ dans la seconde.

(2) Le volume d'air était de $127^{cc},6$ au début de la première expérience et de $120^{cc},9$ au début de la seconde.

très active, il atteint 3/4 ; il est encore de 3/5 quand l'expérience dure une quinzaine d'heures.

Le tannin donne des chiffres fort différents ; il doit s'oxyder en nature, sans subir de dédoublement préalable en acide gallique. Cette interprétation est, du reste, confirmée par la couleur différente des deux liquides après l'oxydation et par la production, aux dépens du tannin, d'une poudre jaune, insoluble, que ne donne pas l'acide gallique.

Dans une série d'expériences, les volumes de gaz ont été les suivants :

Oxygène absorbé.	CO^2 dégagé.
cc	cc
3,2	1,0
4,7	0,7
3,8	2,8
6,9	2,7

Ces volumes sont relativement faibles et l'on pourrait croire, un moment, qu'ils résultent d'erreurs inhérentes à la méthode employée. Les expériences suivantes montrent qu'il n'en est rien. Elles sont relatives à l'action de l'air sur le tannin, *a*, en solution aqueuse pure ; *b*, accompagné de laccase *chauffée*, c'est-à-dire inactive.

	Volume d'air initial.	Volume après 24 heures.	Traitement par KOH.
	cc	cc	cc
a...............	127,3	127,4	127,4
b...............	135,9	135,9	135,8

Je ferai remarquer en terminant que l'intervention des microorganismes ne peut être objectée contre les expériences sur la laccase. En raison des précautions prises, ces microorganismes étaient en nombre trop réduit ou même nul ; d'autre part, les milieux où ils auraient pu agir étaient antiseptiques. A ces raisons s'ajoutent la courte durée des oxydations, l'importance relative des transformations obtenues, et surtout la preuve des expériences de contrôle.

L'existence d'une diastase oxydante est donc parfaitement établie.

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 69. — Le mouillage du lait. Son contrôle par l'examen du petit-lait; par M. H. LESCŒUR.

A Paris, et dans le midi de la France, le commerce du lait entier est seul toléré. La police poursuit indistinctement le lait écrémé et le lait mouillé et, comme ces deux falsifications se traduisent toutes deux par un déficit dans la proportion des principes fixes, il suffit de déterminer le poids de l'extrait pour reconnaître simultanément les deux fraudes, ce qui simplifie le travail de l'expert.

C'est principalement sur la teneur en matériaux solides que reposent les instructions publiées, en 1857, par le conseil d'hygiène de la Seine, et les procédés actuellement en usage dans le laboratoire municipal de Paris, pour la répression des fraudes sur le lait.

Mais à Lille et dans la région du nord, où l'écrémage est toléré, la soustraction de la matière grasse pouvant être plus ou moins complète, le poids normal de l'extrait est essentiellement variable. Sa proportion peut s'abaisser à 10 0/0 et au-dessous sans que le mouillage s'ensuive. L'expert s'exposerait donc à de graves erreurs par l'application irréfléchie des méthodes en usage à Paris. La démonstration du mouillage exige l'analyse complète du lait et la discussion des résultats.

Dans ce cas, il est avantageux de procéder à l'examen du sérum ou petit-lait. La composition de celui-ci étant indépendante de l'écrémage, on peut immédiatement et sans discussion décider s'il y a eu mouillage et dans quelle proportion.

Préparation du petit-lait. — Il faut avoir de la présure sèche ou du ferment lab en poudre et en ajouter *une trace* à l'échantillon du lait. A une douce chaleur, la coagulation se produit au bout de quelques instants. On jette le tout sur un filtre et on recueille le petit-lait qui passe.

Densité du petit-lait. — Le petit-lait ainsi préparé présente une densité de 1,029 à 1,031 à 15°. Moyenne 1,030.

Certains échantillons, que j'avais lieu de considérer comme naturels, m'ayant donné des nombres inférieurs, j'ai provisoirement

admis comme minimum 1,027 ; mais il est possible que ce soit une tolérance excessive.

Poids d'extrait du petit-lait. — La détermination de l'extrait se fait comme pour le lait et exige les mêmes précautions. Le poids d'extrait varie de 67 à 71 grammes par litre; moyenne 70 grammes. Minimum 67 grammes. Peut-être ce dernier chiffre pourra-t-il être relevé ?

En conséquence tout échantillon de lait qui donnera un sérum dont la densité à 15° sera inférieure à 1,027 et dont la teneur en extrait n'atteindra pas 67 grammes par litre sera déclaré *mouillé*.

La quantité d'eau ajoutée s'apprécie au moyen des données suivantes :

	Densité de sérum à 15°.	Extrait par litre de sérum.
Lait pur	1,0300	70gr
100 p. de lait plus 10 p. d'eau...	1,0275	64
100 p. de lait plus 20 p. d'eau...	1,0251	59
100 p. de lait plus 30 p. d'eau...	1,0230	54,5

On voit que l'addition de 4 parties d'eau abaisse d'un millième la densité du lait et de deux unités environ le poids de l'extrait.

Essai des échantillons de lait accidentellement caillés. — Il arrive fréquemment, surtout pendant l'été, que les échantillons envoyés à l'analyse arrivent caillés. Cette circonstance apporte naturellement quelques changements dans les opérations de l'expert. Mais ce dernier aurait tort de se croire désarmé et de renvoyer l'échantillon sans l'analyser. L'examen du sérum permet, avec la plus grande facilité de découvrir le mouillage.

Dès la traite, il se fait dans le lait de l'acide lactique dont la quantité s'accroît plus ou moins rapidement. Quand sa proportion atteint de 5 à 6 grammes par litre, la coagulation se produit. Il est à remarquer qu'à ce moment le milieu devenant, par son acidité même, défavorable au vibrion lactique, l'activité de celui-ci s'arrête et la constitution chimique du lait varie peu pendant un temps plus ou moins long. Aussi, malgré l'importance de la modification physique qui se produit, la période de la coagulation du lait et celle qui suit ne sont pas plus défavorables que celle qui précède à l'essai du lait, ce qui est contraire à l'opinion généralement reçue.

Le sérum acide ainsi produit, malgré sa composition différente, présente sensiblement la même densité et le même poids d'extrait que le sérum neutre préparé par l'action de la présure. Les considérations précédemment exposées s'appliquent donc sans modification à l'essai de lait accidentellement caillé.

N° 70. — Sur la composition de quelques graines oléagineuses du Congo français; par M. A. HÉBERT.

Parmi nos colonies, la région du Congo est une de celles qui promettent le plus d'aliments à notre activité industrielle; entre produits intéressants qu'on y rencontre, on peut signaler diverses graines oléagineuses.

Dans une récente mission qu'il a remplie au Congo français, M. H. Lecomte a rapporté quelques-uns de ces végétaux qu'il a examinés au point de vue botanique. C'est l'étude chimique de ces mêmes graines que nous voudrions développer ici (1).

PANZA ou OWALA. — Le panza, très répandu au Congo, fait partie de la famille des légumineuses, tribu des mimosées; ses graines sont ovales, plates et ne possèdent guère que 1 à 1^{cm},5 d'épaisseur sur 7 à 8 centimètres de longueur et 4 à 5 centimètres de largeur.

Elles sont réunies au nombre de six à sept dans une même gousse de 50 centimètres de longueur environ et renferment une amande qui contient une certaine quantité d'huile.

L'étude de la graine de panza a été déjà effectuée par MM. Heckel et Schlagdenhauffen (2), il y a quelques années; mais ces savants, en dehors de l'étude botanique et de l'analyse de l'embryon, n'ont guère déterminé que les rendements en huile et acides gras; tout en arrivant à des conclusions analogues, nous avons pu faire un examen plus approfondi de la composition de cette graine et ajouter quelques connaissances à celles que l'on possédait déjà sur ce sujet; nous avons indiqué notamment les caractères de l'huile et l'analyse de ses acides gras.

Les graines décortiquées nous ont donné pour 100 parties, 73 parties d'amandes et 27 d'écorce.

Analyse de l'écorce. — Les écorces ont été séchées à l'étuve à 100°; elles ont accusé en humidité une teneur normale de 16,3 0/0.

(1) H. LECOMTE et A. HÉBERT, Sur les graines de coula du Congo français (*C. R.*, t. **120**, p. **200**); Sur les graines de moâbi (*C. R.*, t. **120**, p. 374).

(2) *Répertoire de pharmacie*, août 1892.

Ces écorces séchées, réduites en poudre et tamisées, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Cendres		3.72
Matières grasses		3.90
Matières azotées totales (Azote : 1.60 %)		10.00
Matières organiques solubles dans l'eau : 2.20 %.	Matières azotées (Azote : 0.12 %) 0.72.	
	Sucres réducteurs	traces
	Sucres non réducteurs	0.62
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc.	0.83
Cellulose		7.10
Gommes hydrolisables, xylane et analogues		7.60
Autres principes (vasculose, etc.) par différence		66.23
		100.00

Les cendres contiennent les matières suivantes : chlore, chaux, magnésie, potasse et en plus faible quantité : acides carbonique, sulfurique, phosphorique, oxyde de fer et alumine.

Cette écorce, quoique assez azotée, semblerait donc n'avoir pas beaucoup d'applications, en dehors de son emploi comme engrais.

Étude de l'amande. — Les amandes pilées, desséchées à 100°, contenaient une proportion d'humidité égale à 6,47 0/0.

On a épuisé ces amandes pilées et séchées par la benzine ; la matière grasse extraite a été isolée par distillation de la benzine ; le rendement des amandes en huile est de 47 à 48 0/0, soit 35 parties d'huile pour 100 parties de graines non décortiquées.

Analyse du tourteau. — La matière restant après l'épuisement des amandes par la benzine a été desséchée et analysée ; elle présentait la composition ci-dessous :

Cendres		4.40
Matières azotées totales (Azote : 8.20 %)		51.25
Matières organiques solubles dans l'eau : 28.97 %.	Matières azotées (Azote : 4.14 %) 24.87	
	Sucres réducteurs	0.45
	Sucres non réducteurs	1.23
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc.	1.42
Cellulose		9.50
Gommes hydrolisables, xylane et analogues		28.10
Autres principes (vasculose, etc.) par différence		3.65
		100.00

Ce tourteau est remarquable par l'énorme quantité d'azote qu'il renferme et qui peut se décomposer de la façon suivante :

Azote total : 8.20 %.	Azote des matières insolubles dans l'eau		4.06
	Azote des matières solubles dans l'eau : 4.14 %.	Ammoniacales ou amidées	0.12
		Non coagulables	0.51
		Coagulables	3.51

Les matières minérales du tourteau comprennent : le chlore, les acides carbonique, sulfurique, phosphorique, l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux, la magnésie et la potasse. Les substances les plus abondantes sont : l'acide phosphorique, la chaux et la magnésie.

Enfin, ce tourteau ne renferme que peu ou pas d'amidon.

Il constitue une matière extrêmement riche en azote et son emploi serait certainement très profitable, soit comme engrais azoté, soit comme nourriture du bétail auquel son apparence et son bon aspect permettraient probablement de le présenter.

Étude de la matière grasse. — L'huile extraite de l'amande de panza est semi-solide à la température ordinaire; elle devient complètement liquide à 30° et se solidifie au-dessous de 10° ; elle est très peu soluble dans l'alcool à 90° ; sa saveur est un peu fade; sa densité à 30° à l'état liquide est de 0,902; elle présente les caractères suivants :

Échauffement avec l'acide sulfurique monohydraté........... +53°5
Avec l'acide azotique et le mercure. — Masse pâteuse d'un jaune pur.
Avec la potasse (de densité 1,34), à froid. — Masse jaunâtre.
— — à chaud. — Savon jaune sale, mou.
Avec l'acide-azotique fumant. — Zone de séparation rouge-brun.
Degré marqué à l'oléo-réfractomètre d'Amagat et F. Jean à 45°.. +13°5

L'huile de panza, traitée par l'eau bouillante en présence de litharge, donne un emplâtre mou.

La matière grasse, après saponification par la soude alcoolique, puis décomposition des sels de sodium par l'acide sulfurique, a fourni 86 0/0 d'acides gras blancs, fondant à 58° et composés d'un mélange d'acides gras solides et d'acides gras liquides.

La quantité de chaque sorte d'acides a été déterminée par transformation des acides gras en sels de plomb, puis traitement à l'éther dissolvant seulement les sels de plomb des acides gras liquides. Des portions ainsi séparées, on a régénéré les acides par traitement à l'acide chlorhydrique ; on a trouvé :

Acides gras solides	30 %
Acides gras liquides	70

Les acides liquides étaient jaunes, inodores; on les a caractérisés en traitant une portion par le nitrate acide de mercure en quantité correspondant à 8 parties de réactif pour 100 d'acides ; le mélange se prend rapidement en une masse jaunâtre qui, lavée à l'eau et cristallisée dans l'alcool, donne un dépôt blanc fondant à 43-44°, point de fusion de l'acide élaïdique. Les acides liquides sont donc formés d'acide oléique.

Les acides gras solides, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, étaient blancs, fondaient à 74-75°.

Pour voir s'ils étaient composés de plusieurs acides différents, nous en avons fait une solution alcoolique sur laquelle nous avons opéré des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésium; on a ainsi obtenu deux portions dont on a régénéré les acides gras par l'acide chlorhydrique; ces corps fondaient aux températures suivantes :

1re précipitation	75-76°
2e —	69-70°

L'analyse élémentaire a fourni les quantités suivantes d'hydrogène et de carbone :

	1re précipitation.	2e précipitation.
Carbone	76.89 %	76.17 %
Hydrogène	12.73	12.28
Oxygène (par différence)	10.38	11.55

	Calculé pour		
	$C^{18}H^{36}O^{2}$.	$C^{20}H^{40}O^{2}$.	$C^{22}H^{44}O^{2}$.
Carbone	76.05 %	76.92 %	77.65 %
Hydrogène	12.67	12.82	12.94
Oxygène	11.28	10.26	9.41

Les chiffres obtenus pour nos analyses sont rapprochés; mais les points de fusion étant nettement différents, nous avons néanmoins pensé avoir affaire à un mélange d'acides gras solides; pour avoir de meilleurs renseignements à ce sujet, nous avons transformé nos fractionnements d'abord en sels de potassium, par ébullition avec la potasse; ces sels, après cristallisation, ont été traités par l'azotate d'argent pour avoir les sels d'argent qui ont été lavés et séchés. On y a dosé l'argent par calcination. On a trouvé :

	1re précipitation.	2e précipitation
Argent 0/0	24.96	26.86

	Calculé pour		
	$C^{18}H^{35}O^{2}Ag$.	$C^{20}H^{39}O^{2}Ag$.	$C^{22}H^{43}O^{2}Ag$
Argent 0/0	27.62	25.77	24.16

La première portion semblerait donc contenir surtout un acide en C^{20}, peut-être de l'acide arachique qui fond à 75°, tandis que la seconde portion se rapprocherait d'un acide en C^{18}, comme l'acide stéarique, dont le point de fusion est de 69°,2.

Enfin on a fait un dosage approximatif de glycérine sur les eaux-mères ayant fourni les acides gras; on a évaporé ce liquide dans le vide; on a repris par l'alcool fort qui a dissous la glycérine; la solution alcoolique évaporée pour chasser l'alcool, a été séchée, pesée, puis brûlée pour soustraire du poids primitif le poids des matières minérales qui pourraient rester. On trouve ainsi environ 7,5 0/0 de glycérine.

En résumé, la graine de panza pourrait être exploitée avantageusement pour en extraire la matière grasse; celle-ci fournit des acides solides dont le point de fusion est assez élevé, ce qui la rendrait propre à la fabrication des bougies; la forte proportion d'acide oléique qu'elle contient pourrait également la faire servir dans la préparation des savons; enfin il semble qu'on puisse l'employer au point de vue comestible, car on dit que les indigènes du Congo en font déjà usage dans la fabrication de leurs pains de graisse, dits « pains de N'Dika », qui remplissent pour eux le même rôle que le beurre de nos pays.

Moabi. — Le moâbi, de la famille des sapotacées, constitue un grand arbre de 2m,50 de diamètre environ et de 30 mètres de hauteur avant les premières branches. Ses graines ont à peu près 5 centimètres de long, 3 à 3cm,5 de large et 2cm,5 d'épaisseur; elles renferment une amande formée de deux cotylédons dont les cellules sont gorgées de gouttelettes de graisse et dont l'embryon contient une multitude de laticifères remplis de résine.

Les graines décortiquées ont fourni 64 parties d'amandes et 36 parties d'écorce pour 100 parties de graines.

Analyse de l'écorce. — Les écorces desséchées à 100° ont donné une teneur normale en eau de 12, 18 0/0.

Les écorces séchées ont été pilées et tamisées; l'analyse de cette poudre a fourni les résultats suivants :

Cendres		1.20
Matières grasses		2.85
Matières azotées totales (Azote : 0.70 %)		4.37
Matières organiques solubles dans l'eau : 1.50 %.	Matières azotées (Azote : 0.06 %) 0.37.	
	Sucres réducteurs	traces
	Sucres non réducteurs	traces
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc.	1.13
Cellulose		51.45
Gommes hydrolisables, xylane et analogues		19.00
Autres principes (vasculose, etc.) par différence		20.00
		100.00

Les cendres présentaient la composition suivante : acide carbonique, oxyde de fer, alumine, magnésie, potasse ; traces de chlore, d'acide sulfurique et de chaux.

Cette écorce des graines de moâbi semble donc n'avoir pas d'applications bien importantes.

Etude de l'amande. — Les amandes pilées ont été d'abord séchées à l'étuve à 100° ; elles contenaient 3,54 d'humidité 0/0.

La masse épuisée par la benzine a fourni en huile des rendements variant de 45 à 50 0/0, soit 30 à 35 0/0 de graines non décortiquées.

Analyse du tourteau. — Le tourteau obtenu, après épuisement des amandes par le benzène, présentait la composition ci-dessous après dessiccation :

Cendres		4.40
Matières azotées totales (Azote : 2.05 %)		12.81
Matières organiques solubles dans l'eau : 30.00 %.	Matières azotées (Azote : 2.00 %) 12.50	
	Sucres réducteurs	0.57
	Sucres non réducteurs	3.50
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc.	13.43
Cellulose		18.75
Gommes hydrolisables, xylane et analogues		14.30
Résine		12.36
Autres principes (vasculose, etc.) par différence		19.88
		100,00

La résine que nous signalons dans le tourteau de moâbi se trouve surtout dans la base des cotylédons où sont situés les vaisseaux laticifères ; nous l'avons constaté en traitant à part cette partie de la graine ; le tourteau que nous en avons extrait renferme 17,24 0/0 de résine, ce qui constitue une proportion très notablement supérieure à celle de l'ensemble des amandes.

Les matières minérales du tourteau se composaient principalement de chlore, d'acide sulfurique, de potasse et de magnésie et en moindres proportions d'acides phosphorique et carbonique, d'oxyde de fer, d'alumine et de chaux. Quant aux principes dydrolisables, ils ne renferment que peu ou pas d'amidon.

Le tourteau de moâbi constituerait un bon engrais ou un excellent aliment pour le bétail ; il est assez azoté et très agréable à la vue et à l'odorat.

Etude de la matière grasse. — La matière grasse extraite des amandes de moâbi est jaunâtre, solide à la température ordinaire ; elle fond à 32-33°, se solidifie à 25-26° ; elle est très peu soluble

dans l'alcool à 90°; sa saveur est un peu fade; sa densité à 30° à l'état liquide est de 0,894; elle présente les réactions suivantes :

Échauffement avec l'acide sulfurique monohydraté .... + 24°
Avec l'acide azotique et le mercure. — Masse jaunâtre se solidifiant après une heure de contact.
Avec la potasse (de densité 1,34), à froid. — Masse blanc-jaunâtre.
— — à chaud. — Savon jaunâtre, mou.
Avec l'acide azotique fumant. — Coloration rougeâtre.
Avec l'acide sulfurique. — Coloration rouge.
Degré marqué à l'oléoréfractomètre d'Amagat et F. Jean à 45°... + 2°0

L'huile de moâbi, traitée par l'eau bouillante, en présence de litharge, donne un emplâtre mou.

La matière grasse, après saponification par la soude alcoolique, puis décomposition des sels de sodium par l'acide sulfurique a fourni 88 0/0 d'acides gras, blancs, fondant à 45-46° et composés d'un mélange d'acides gras solides et d'acides gras liquides.

La proportion de ces deux sortes d'acides a été déterminée en les transformant en sels de plomb qu'on a épuisés par l'éther dissolvant seuls les sels plombiques des acides liquides; les acides, ainsi séparés, ont été régénérés par l'acide chlorhydrique; on a trouvé :

Acides gras liquides	50 %
Acides gras solides	50

Les acides liquides étaient jaunes, sans odeur; pour constater s'ils étaient constitués par de l'acide oléique, nous en avons traité une portion par le nitrate acide de mercure. Après plusieurs heures, le mélange s'est pris en une masse jaunâtre qui, lavée à l'eau et recristallisée dans l'alcool, a fourni un dépôt cristallin blanc, fondant à 44°, ce qui correspond au point de fusion de l'acide élaïdique. Les acides liquides sont donc bien formés d'acide oléique.

Les acides gras solides, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, étaient blancs et fondaient à 62-63°. Pour voir s'ils étaient composés de plusieurs acides différents, nous en avons dissous une certaine quantité dans l'alcool, et sur cette solution nous avons procédé à des précipitations fractionnées par l'acétate de magnésium; nous avons obtenu ainsi trois portions dont les acides gras, régénérés par l'acide chlorhydrique et recristallisés dans l'alcool, ont accusé les points de fusion :

1re précipitation	58-59°
2e —	64°5
3e —	66°5

L'analyse élémentaire de ces diverses portions a donné les chiffres suivants :

	1re précipitation.	2e précipitation.	3e précipitation.
Carbone	74.14 %	75.47 %	75.61 %
Hydrogène	12.48	12.10	12.11
Oxygène (par différence)	13.38	12.43	12.28

	Calculé pour			
	$C^{14}H^{28}O^{2}$.	$C^{16}H^{32}O^{2}$.	$C^{17}H^{34}O^{2}$.	$C^{18}H^{36}O^{2}$.
Carbone	73.68 %	75.00 %	75.55 %	76.05 %
Hydrogène	12.28	12.50	12.59	12.67
Oxygène	14.04	12.50	11.86	11.28

La composition de la première portion la place entre l'acide myristique et l'acide palmitique, mais on a évidemment affaire à un mélange, les points de fusion de ces acides étant respectivement de 54 et de 62°. La seconde et la troisième portion, que le rapprochement de leur point de fusion et de leur composition peuvent faire considérer comme presque identiques, ont une teneur en carbone analogue à celle de l'acide margarique, mais à cause des points de fusion, il est plus probable que l'on a affaire à un mélange d'acides palmitique et stéarique et peut-être margarique. Les températures auxquelles fondent nos seconde et troisième portions (64,5 et 66,5) confirment aussi cette manière de voir, les points de fusion des acides palmitique et stéarique étant 62 et 69°,2 celui de l'acide margarique n'étant que de 60°.

Enfin, un dosage approximatif de glycérine a été exécuté sur les eaux-mères de la saponification ; on a trouvé 7 0/0 de glycérine environ.

La graisse de moâbi peut être extraite d'une façon industrielle ; elle contient une forte proportion d'acide oléique et ses acides solides ont un point de fusion peu élevé, circonstances désavantageuses au point de vue de la fabrication des bougies, mais préférables pour la préparation des savons. De plus, l'écorce du moâbi fournit un latex dont la coagulation donne un produit assez riche en gutta-percha; enfin, son bois est fin, rougeâtre et facile à travailler; toutes ces propriétés font du moâbi un des arbres forestiers les plus intéressants de la région qu'il habite.

Koumounou ou Coula. — Le coula (famille des olacinées) est un arbre de 15 à 20 mètres; le fruit est ovoïde; son noyau, dont les parois ont souvent plus de 3 millimètres d'épaisseur, contient une graine unique, presque sphérique, de 1^{cm},5 de diamètre environ et

dont les cellules renferment des gouttelettes de graisse d'un diamètre variant de 5 à 10 μ. Ces graines sont comestibles et présentent le goût de pain de seigle; les noirs du pays de Loango en sont très friands; partout où une caravane s'est arrêtée, on est sûr de rencontrer un grand nombre de noyaux ouverts. Enfin, l'infusion des feuilles de Coula est employée, paraît-il, comme poison d'épreuve par les noirs du Fernand-Vaz.

Les graines décortiquées ont donné une proportion de 28 parties d'amandes contre 72 parties d'écorce sur 100 parties de graines.

Analyse de l'écorce. — Les écorces des graines pilées et tamisées, puis séchées à 100°, ont indiqué comme proportion d'eau 13,7 0/0.

Le produit séché avait comme composition immédiate :

Cendres		3.46
Matières grasses		4.09
Matières azotées totales (Azote : 1.80 %)		11.25
Matières organiques solubles dans l'eau : 4.03 %	Matières azotées (Azote : 0.23 %) 1.43.	
	Sucres réducteurs	traces
	Sucres non réducteurs	traces
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc.	2.60
Cellulose		29.82
Gommes hydrolisables, xylane et analogues		14.20
Autres principes (vasculose, etc.) par différence		34.58
		100.00

Les matières minérales se composaient principalement d'acide carbonique et sulfurique, d'oxyde de fer, d'alumine, de potasse, avec des traces de chlore, d'acide phosphorique, de chaux et de magnésie.

Cette écorce, en raison de sa consistance et malgré son assez grande proportion de matières azotées, ne paraît devoir comporter aucune application.

Étude de l'amande. — Les amandes pilées et séchées à l'étuve, ont indiqué une quantité d'humidité égale à 10,66 0/0.

Elles ont été épuisées par la benzine pour en extraire la matière grasse ; celle-ci a été isolée par distillation de la benzine, puis séchée à l'étuve à 100°.

Le rendement des amandes en huile est de 22 0/0, ce qui ne correspond qu'à une quantité de 5,5 d'huile pour 100 de graines non décortiquées.

Analyse du tourteau. — Le résidu laissé par les amandes après épuisement à la benzine, a été séché et analysé, il contenait :

Cendres		2.63
Matières azotées totales (Azote : 2.60 %)		16.25
Matières organiques solubles dans l'eau : 14.23 %.	Matières azotées (Azote : 1.23 %) 7.68.	
	Sucres réducteurs	0.28
	Sucres non rédusteurs	0.20
	Gommes, tannins, acides végétaux, etc.	6.07
Cellulose		16.30
Gommes hydrolisables, xylane et analogues		41.00
Autres principes (vasculose, etc.) par différence		17.27
		100.00

Les cendres sont composées surtout d'acides carbonique et sulfurique, d'oxyde de fer, d'alumine, de magnésie, de chaux et de potasse, et, en moindre quantité, de chlore et d'acide phosphorique; les matières hydrolisables sont surtout formées d'amidon.

Le tourteau de koumounou constitue donc une substance assez azotée et nutritive, et qui pourrait certainement être employée comme engrais azoté ou comme nourriture pour les animaux.

Étude de la matière grasse. — L'huile extraite des amandes de koumounou est jaune, fort peu soluble dans l'alcool à 90°; sa densité est de 0,913 à 16° et de 0,905 à 30°; elle se solidifie vers 0° et fond à 5 ou 6°; elle présente les caractères suivants :

Échauffement avec l'acide sulfurique monohydraté .... +39°
Avec l'acide azotique et le mercure. — Masse jaunâtre, pâteuse après plusieurs heures.
Avec la potasse (de densité 1,34), à froid. — Masse jaunâtre.
— — à chaud. — Savon jaune-rougeâtre, mou.
Avec l'acide azotique fumant. — Zone de séparation rouge-orangé.
Avec l'acide sulfurique. — Coloration rouge-verdâtre.
Degré marqué à l'oléoréfractomètre d'Amagat et F. Jean à 22° ... —1°5
— — — à 45° ... —4°

L'huile de koumounou traitée par l'eau bouillante en présence de litharge, donne un emplâtre mou.

La matière grasse, après saponification par la soude alcoolique, puis décomposition des sels de sodium par l'acide sulfurique, a fourni une proportion de 90 0/0 d'acides gras liquides, jaunes.

Pour rechercher si ces acides ne retenaient pas en dissolution des acides solides, on a préparé les sels de plomb qui sont solubles

en totalité dans l'éther; les acides gras régénérés par l'acide chlorhydrique, ont été traités par le nitrate acide de mercure; le tout s'est pris rapidement en une masse jaunâtre qui, lavée à l'eau et recristallisée dans l'alcool, a donné un corps fondant à 43-44°, point de fusion de l'acide élaïdique. Les acides gras de l'huile se composent donc uniquement d'acide oléique.

Un dosage approximatif exécuté sur les eaux-mères de la saponification, a indiqué une proportion de glycérine d'environ 9,0 0/0 d'huile.

L'huile de koumounou ne serait donc en réalité que la trioléine presque pure, et c'est en raison de sa singulière composition que nous en avons cité l'étude, car la graine de koumounou ne pourrait guère trouver d'emploi industriel, étant donnée la faible quantité de matière grasse qu'elle renferme.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie, à la Faculté de médecine.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur quelques propriétés du sulfure de bismuth; A. DITTE (*C. R.*, t. **120**, p. 186). — Le sulfure amorphe que l'on obtient en précipitant un sel de bismuth par de l'hydrogène sulfuré se dissout aisément à froid dans une solution de monosulfure de potassium en donnant une liqueur rouge, d'autant plus foncée que le sulfure alcalin est plus concentré; si, quand la liqueur est saturée, on lui ajoute un excès du précipité de sulfure métallique, celui-ci demeure inaltéré tant que la température reste la même, mais il se dissout graduellement et finit par disparaître tout entier quand on concentre la solution à l'aide de la chaleur; il reste alors une liqueur rouge, transparente, qui, si la quantité de sulfure de bismuth a été suffisante, dépose de beaux cristaux quand on la laisse refroidir. Ce sont des rhomboèdres transparents, jaune rougeâtre, très nets et très brillants; ils possèdent une forte réfringence et donnent des jets de lumière colorée quand on les fait se mouvoir dans la liqueur mère, éclairée par les rayons du soleil; ces cristaux sont formés par une combinaison des deux sulfures mis en présence, et leur composition peut être représentée par la formule $Bi^2S^3, 4K^2S, 4H^2O$.

Ce sulfure double est très soluble dans la liqueur au milieu de

laquelle il se forme et les cristaux se déposent quand on concentre dans le vide une solution saturée à froid, mais dans ces conditions ils sont mélangés avec du sulfure de potassium hydraté. On ne peut songer à séparer les deux espèces de cristaux à la pince, car ceux du sulfure double sont instantanément décomposés par l'eau; la plus légère trace d'humidité les altère, et il est impossible de les manier dans l'atmosphère où la vapeur d'eau les noircit rapidement. Aussi, pour les isoler, il est préférable de les séparer d'une liqueur encore chaude; mais on ne peut non plus les débarrasser de l'eau-mère concentrée qui les imprègne en les séchant sur du papier qui, toujours plus ou moins humide, les noircirait, et l'on doit avoir recours à une plaque de porcelaine poreuse qui a séjourné plusieurs jours au-dessus d'acide sulfurique, dans le vide. En faisant tomber la matière sur une telle plaque, dans l'air sec, l'eau mère est absorbée par la porcelaine, et les cristaux restent à l'état de pureté; il est d'ailleurs bien difficile d'éviter que quelque trace d'humidité n'en colore la surface, sans que, du reste, cela en fasse disparaître l'éclat, qui persiste en dépit de cette altération superficielle. Dans l'air sec, ils s'effleurissent en perdant de l'eau; quant à la liqueur mère, qui renferme une notable quantité du sel double, de faibles quantités d'eau la décomposent en donnant un précipité noir de sulfure de bismuth.

La décomposition de ce sulfure double peut conduire à préparer le sulfure de bismuth cristallisé, comme celui d'argent, par voie humide. Quand on introduit, en effet, dans une solution saturée à froid de sulfure de potassium, un excès de sulfure de bismuth, il s'en dissout une partie et l'autre reste inaltérée, la liqueur ne renfermant pas assez de sulfure alcalin pour que le sulfure double puisse se produire; mais, si l'on vient à chauffer le mélange de manière à concentrer lentement la liqueur, il arrive un moment où, à la température de l'expérience, la solution est assez concentrée pour ne pas décomposer le sel double, dont une petite quantité se formera. Si l'on opère dans un ballon, chauffé sur un fourneau sans précautions particulières, et dont les divers points ne sont, par conséquent, pas tous à la même température, le sulfure double produit dans les régions les plus froides se décompose en d'autres points plus chauds, et le sulfure de bismuth, séparé dans ces circonstances, est cristallisé. En raison des variations de température qui ont lieu dans le ballon, du sulfure double se forme dans les parties les moins échauffées, se décompose dans celles qui, comme le fond du ballon, le sont davantage, et comme le sulfure métallique cristallisé est plus difficilement attaqué par le sulfure alcalin

que ne l'est le précipité amorphe, on voit celui-ci disparaître peu à peu, en se transformant en cristaux. On arrive à un résultat analogue en ajoutant à une liqueur chaude saturée des deux sulfures un peu d'eau qui détruit du sulfure double, et le sulfure de bismuth qui se produit dans ces conditions est encore cristallisé.

Au contraire, une solution saturée à froid de monosulfure de potassium, abandonnée en tube scellé avec un excès de sulfure amorphe de bismuth, ne donne quelque indice de cristallisation qu'au bout de plusieurs mois. Cette liqueur n'éprouve, en effet, que des variations très faibles de température, de sorte que la formation et la destruction successives de petites quantités de sulfure double, grâce auxquelles la cristallisation peut se produire, ne s'effectuent qu'avec une extrême lenteur.

Les cristaux de sulfure de bismuth ainsi obtenus sont toujours très petits, ils ont l'éclat et la couleur terne de la plombagine ; ils constituent comme elle une substance douce au toucher, tachant les doigts et le papier et tout à fait analogue au sulfure cristallisé.

Avec le sulfure de sodium, les choses se passent un peu différemment. A froid, le sulfure de bismuth est peu soluble dans une dissolution saturée de ce sulfure alcalin. Si on concentre celle-ci à chaud, il arrive un moment où, grâce à l'augmentation rapide de la solubilité du sulfure de sodium avec la température, la concentration devient telle que la formation d'un peu de sulfure double est possible ; mais celui-ci se dédouble dans les parties plus chaudes, avec formation de sulfure de bismuth cristallisé, et peu à peu tout le sulfure amorphe se transforme en cristaux.

La dissolution dans laquelle la cristallisation s'opère est faiblement colorée en rouge ; elle ne renferme que peu de sulfure de bismuth et se prend en masse par le refroidissement. Si, pendant qu'elle est bouillante, on la concentre davantage, elle ne retient jamais en dissolution que de faibles quantités de sulfure métallique ; le sulfure double formé ne s'y trouve jamais en proportion suffisante pour que la liqueur en soit saturée, aussi ne se dépose-t-il pas sous la forme de cristaux. P. ADAM.

Sur le sulfure d'or ; **A. DITTE** (*C. R.*, t. **120**, p. 320). — L'action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur une dissolution étendue de chlorure d'or varie suivant les circonstances : si la liqueur est neutre, les premières bulles de gaz sulfuré y déterminent une coloration brune qui s'accentue à mesure que le courant passe, et, quand elle est saturée, elle n'a donné lieu à aucun dépôt de sulfure métallique : le liquide est brun foncé, transparent, traverse les

filtres sans rien perdre de sa couleur ; mais, abandonné à lui-même dans un vase fermé et à la température ordinaire, il se modifie lentement ; le sulfure d'or se transforme, au bout de vingt-quatre heures ou d'un temps plus long ; la liqueur encore très foncée se décolore quand on la filtre, ou, si on la laisse en repos, elle dépose lentement du sulfure d'or gélatineux qui, agité avec de l'eau, y demeure longtemps en suspension en formant une liqueur colorée. L'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la dissolution foncée qui traverse les filtres, ou à celle qui retient en suspension le précipité gélatineux, détermine rapidement le dépôt du sulfure d'or sous la forme d'une poudre noire, et la liqueur devient incolore ; on arrive immédiatement à ce résultat quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution acide de chlorure d'or.

Le sulfure d'or peut donc présenter des aspects très divers, depuis la matière soluble produite dans une liqueur neutre ou obtenue, comme l'a fait Schneider, en dialysant une solution de cyanure d'or dans le cyanure de potassium saturé d'hydrogène sulfuré, jusqu'au sulfure noir, dense et insoluble dans l'eau. Ce sulfure, mis en contact avec un sulfure alcalin, donne lieu à des réactions de plusieurs espèces.

Si l'on ajoute peu à peu du monosulfure de sodium à du sulfure d'or, noir, insoluble, il se dissout graduellement, et un excès de sulfure alcalin donne une liqueur rouge orangé, présentant l'odeur particulière aux solutions de persulfures alcalins. Cette dissolution, lentement évaporée dans le vide, dépose des agrégats de cristaux, formés par des aiguilles incolores et transparentes rayonnant autour d'un point ; bien séchées sur de la porcelaine poreuse, leur composition peut être représentée par la formule $Au^2S.2Na^2S.20H^2O$. Ces cristaux noircissent à la surface sous l'action des substances organiques ; ils sont très solubles dans l'eau en donnant une liqueur incolore dans laquelle les acides étendus forment immédiatement un dépôt de sulfure d'or.

Si le sulfure alcalin n'est qu'en très faible excès, on obtient une liqueur jaune orangé qui dépose dans le vide des aiguilles fines du sulfure double $Au^2S.Na^2S.10H^2O$, et l'eau-mère, évaporée davantage, donne lieu à une dissolution sursaturée qui tantôt se prend en masse, tantôt dépose des petits prismes, courts, déliquescents, ne renfermant pas d'or ; très solubles dans l'eau, ils donnent une liqueur jaune dans laquelle les acides étendus produisent un abondant dépôt de soufre ; ils sont formés par le bisulfure hydraté $Na^2S^2.8H^2O$.

Ainsi, au contact de monosulfure de sodium en excès, le sulfure d'or passe à l'état de sulfure aureux Au^2S, qui s'unit au sulfure alcalin pour faire des sulfures doubles solubles dans l'eau sans décomposition, tandis que le soufre, mis en liberté, donne lieu à la formation de bisulfure de sodium.

Il en est autrement quand c'est le sulfure d'or qui est en excès : il s'en dissout une certaine quantité, puis la portion non dissoute diminue de volume, change de couleur, et, au bout de quelques jours, elle est transformée en une poudre dense, terne, jaune verdâtre, formée de très petits cristaux accolés les uns aux autres et opaques ; cette matière ne renferme pas de soufre, c'est de l'or pur, cristallisé par voie humide. La faible proportion de sulfure alcalin, mise au contact de l'excès de sulfure d'or, a formé d'abord un sulfure double et du bisulfure de sodium ; celui-ci a continué à enlever du soufre au sulfure d'or, en mettant le métal en liberté, jusqu'à ce que le persulfure alcalin soit saturé de soufre ; enfin le sulfure double, au contact de l'excès de sulfure d'or, se décompose à son tour et se change en persulfure alcalin tout en déposant du sulfure aureux. Si, quand tout le sulfure alcalin est saturé de soufre, il reste encore du sulfure d'or non décomposé, il n'éprouve plus de modification d'aucune espèce, le persulfure alcalin étant sans action sur lui.

Le sulfure d'or ne se dissout, en effet, pas sensiblement dans une dissolution de sulfure de sodium saturée de soufre ; d'autre part, une solution de sulfure d'or dans le monosulfure alcalin en excès, étant additionnée de fragments de soufre, donne lieu à la formation d'un dépôt de sulfure noir qui augmente à mesure que le soufre se dissout, et quand la liqueur en est saturée, elle ne contient plus que des traces d'or. Enfin, l'or mis en liberté ne peut donner lieu à aucune réaction inverse, car des feuilles d'or, abandonnées pendant dix-huit mois au contact d'une dissolution de sulfure de sodium saturée de soufre, à la température ordinaire et en tube scellé, ne sont pas altérées par cette liqueur.

Quand on remplace le sulfure de sodium par le sulfure de potassium, on observe des faits analogues ; mais le sulfure de potassium, beaucoup plus soluble, donne naissance à des sels doubles, plus solubles, eux aussi, et plus difficiles à isoler purs. Lorsqu'on dissout du sulfure d'or dans un très léger excès de sulfure de potassium, on obtient le plus souvent un résidu d'or métallique qu'on opère à froid ou à 40° ; la liqueur filtrée, évaporée dans le vide, se concentre jusqu'à devenir un épais sirop rouge duquel se déposent enfin des cristaux qu'on peut débarrasser de leur eau-mère en les

déposant sur une plaque de porcelaine bien sèche et à l'abri de l'humidité : ce sont des aiguilles jaune d'or, déliquescentes, très solubles dans l'eau, qu'elles colorent en jaune ; la lumière leur fait subir une altération superficielle qui les rend grises à la surface, et leur composition peut être représentée par la formule

$$Au^2S,4K^2S^2,12H^2O.$$

Quant à l'eau-mère, elle se prend en masse par la concentration dans le vide, et il ne s'en sépare pas d'autre composé défini.

Enfin, le monosulfure de potassium, mis en contact avec un excès de sulfure d'or, lui enlève du soufre et sépare de l'or métallique ; les choses se passent tout à fait comme avec le sulfure de sodium ; et le sulfure de potassium, saturé de soufre, est, aussi bien que celui de sodium, dénué d'action à froid et sur le sulfure d'or et sur l'or que l'on maintient en contact avec lui. P. ADAM.

Sur un éther d'un genre nouveau, le lactate de méthylène ; Louis HENRY (*C. R.*, t. **120**, p. 333). — On a chauffé pendant plusieurs heures au bain-marie des quantités équimoléculaires d'acide lactique et de méthanal polymérisé ; celui-ci disparaît assez rapidement et totalement.

On sépare par distillation un produit qui est le *monolactate méthylénique*

```
 OC-O\
  |    >CH²
 HC-O/
  |
H³C
```

Le rendement de l'opération représente un bon quart du rendement théorique.

Le *lactate de méthylène* constitue un liquide incolore, mobile, d'une assez forte odeur rappelant celle du méthanal, d'une saveur extraordinairement piquante.

Sa densité à 2°,5 est égale à 1,1974.

Il bout, avec une fixité remarquable, à 153-154° sous la pression de 754 millimètres.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,47 ; la densité calculée est 3,52.

Son analyse a fourni des chiffres concordant avec la formule indiquée ci-dessus.

Ce corps se congèle aisément, dans le mélange de neige carbonique et d'éther, en une masse cristalline ; son point de fusion paraît être situé à — 28°.

Il est insoluble dans l'eau ; à chaud, il s'y dissout en se décomposant en acide lactique et en méthanal ; la liqueur réduit intensément l'azotate argentique. Le brome s'y dissout sans réaction sensible ; cette inertie est d'autant plus à remarquer qu'il se combine vivement, et avec une sorte d'explosion, avec le dérivé propylénique correspondant

$$\begin{array}{c} H^2C—CH-CH^2 \\ |\quad\quad | \\ O\quad\quad O \\ \diagdown\ \diagup \\ CH^2 \end{array}$$

L'ammoniaque aqueuse et les alcoylamines renfermant encore de l'hydrogène ammoniacal le décomposent rapidement.

Le *lactate de méthylène*, à la fois *éther d'acide* et *éther d'alcool* par le même radical hydrocarburé bivalent $>CH^2$, est le premier représentant connu de cette classe spéciale d'*éthers*, d'un genre si particulier.

L'auteur se propose de faire réagir d'autres acides alcools sur les aldéhydes.

Il ajoute que la réaction du trioxyméthylène sur la glycérine et sur la glycérine monochlorhydrique fournit les éthers méthyléniques correspondants :

$$\begin{array}{l} H^2C\text{-}OH \\ \quad | \\ HC\text{-}O\diagdown \\ \quad |\qquad\ >CH^2 \\ H^2C\text{-}O\diagup \end{array} \quad \text{Ébull. } 197° \qquad \text{et} \qquad \begin{array}{l} H^2C\text{-}Cl \\ \quad | \\ HC\text{-}O\diagdown \\ \quad |\qquad\ >CH^2 \\ H^2C\text{-}O\diagup \end{array} \quad \text{Ébull. } 150°$$

Ces réactions sont d'une grande netteté. P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 71. — Sur une combinaison cristallisée de chlorure ferreux avec le bioxyde d'azote; par M. V. THOMAS.

J'ai signalé dernièrement (1) l'action réductrice du bioxyde d'azote sur le chlorure ferrique. J'ai été ainsi conduit à chercher des combinaisons de chlorure ferreux avec du bioxyde d'azote en partant, non plus du protosel, mais du persel de fer.

Le perchlorure de fer a été dissous dans l'éther jusqu'à saturation. La solution, parfaitement limpide, si le chlorure employé est pur, absorbe le bioxyde d'azote. La liqueur prend d'abord une teinte verdâtre et devient presque noire. Lorsqu'on juge la saturation complète, le liquide est mis à évaporer sous une cloche à acide sulfurique. Au bout de plusieurs jours, la liqueur prend une consistance sirupeuse et commence à cristalliser.

Il faut alors faire le vide et laisser plusieurs jours en présence d'un excès d'acide sulfurique. Les dernières traces d'éther sont très difficiles à éliminer. On obtient ainsi de belles aiguilles ayant pour formule $FeCl^2 . AzO + 2H^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
Fe	28.92	29.01
Cl	36.73	36.78
Az	7.39	7.25
H^2O	18.80	18.63
O (par différence)	8.16	8.33
	100.00	100.00

Si, au lieu de laisser cristalliser la liqueur à froid, on verse la masse sirupeuse partiellement cristallisée sur une plaque de porcelaine et qu'on élève la température vers 60°, on obtient des cristaux

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 11, p. 229; 1895.

jaunes plus petits, mais très nets. Ils correspondent à la formule $FeCl^2.AzO$.

	Trouvé.	Calculé.
Fe...........................	35.59	35.66
Cl...........................	44.97	45.22
Az...........................	8.90	8.88
O (par différence).............	10.54	10.24
	100.00	100.00

Ces corps se dissolvent complètement, sans dégagement gazeux, dans l'eau froide en la colorant en jaune pâle. Si l'on chauffe la solution, la couleur s'accentue.

Traitée par les alcalis, à l'abri de l'air, elle précipite de l'oxyde ferreux, mais je n'ai pu constater aucun dégagement gazeux.

Le ferrocyanure donne un précipité blanc qui s'altère immédiatement au contact de l'air en donnant une dissolution bleu verdâtre.

Le sulfocyanure de potassium ne donne rien si le sel est parfaitement pur et si l'on opère à l'abri de l'air.

Ces quelques réactions semblent démontrer nettement que dans ces composés le fer se trouve au minimum.

Péligot, qui s'est occupé de l'absorption de l'oxyde nitrique par les protosels de fer, avait trouvé que le chlorure ferreux en solution aqueuse absorbait une quantité de gaz correspondante à la formule $2FeCl^2.AzO$; la solution ainsi obtenue abandonnait tout son gaz sous l'influence de la chaleur.

Graham a opéré sur une dissolution alcoolique. L'absorption correspondrait à un composé renfermant 18 0/0 de gaz. Il est probable que ce corps est identique à celui que j'ai obtenu.

Je crois, du reste, que d'autres corps que les sels ferreux sont susceptibles d'absorber le bioxyde d'azote, entre autres les protosels d'antimoine. Un courant d'oxyde nitrique donne, en effet, dans une dissolution, soit de trichlorure, soit de tribromure, un abondant précipité cristallin.

N° 72. — Les sels d'argent ammoniacaux ; par M. A. REYCHLER.

Déjà en 1883-1884 je me suis intéressé à l'étude des sels d'argent ammoniacaux. Des travaux que j'ai publiés vers cette époque j'ai tiré argument contre la théorie de l'*argentammonium* en me basant sur la non-production d'une amine par l'action de l'iodure de méthyle ou d'éthyle sur l'ammoniaco-nitrate ou nitrite d'argent.

En ces derniers temps j'ai repris la question au point de vue physico-chimique et déterminé l'abaissement du point de congélation ainsi que la conductibilité électrique d'un certain nombre de solutions argentiques-ammoniacales. Par analogie j'ai étendu mon travail à l'examen de quelques dérivés cuivriques.

Le degré de dilution des solutions employées a été déterminé par le désir de trouver pour l'abaissement du point de congélation une valeur voisine de 1° C. Prenons par exemple le sel

$$AgAzO^3,2AzH^2,$$

et supposons l'ammoniaque fixée, inactive au point de vue cryoscopique. L'abaissement moléculaire prévu sera approximativement de

$$\frac{c}{p} \times 204 = 18,9 \times 2^\circ.$$

Voulant que c soit égal à 1° je devais en 100 grammes d'eau dissoudre 5,397 grammes du sel diammoniacal, soit 4,497 grammes de nitrate d'argent et 0,900 grammes d'ammoniaque. Ma solution titrée de cette base valant 48 grammes d'AzH^3 au litre, et ayant à la température de 15° la densité 0,979, il fallait en l'occurrence employer 18,75 *cc.* J'introduisais par là même 17,46 grammes d'eau, et n'avais donc plus à ajouter que 82,54 grammes d'eau pour compléter mes 100 grammes de dissolvant.

J'ai tenu compte d'une manière analogue de l'eau de cristallisation renfermée dans certains sels, tels que :

$CuSO^4,5H^2O$; $PAzH^4NaHO^4,4H^2O$, etc.

Pour le nitrate cuivrique que l'on obtient difficilement avec une quantité d'eau réglementaire, j'ai déterminé analytiquement le degré d'hydratation.

Ceci dit, voici le tableau des résultats cryoscopiques.

TABLEAU

NUMÉROS.	FORMULES.	100 GRAMMES D'EAU tiennent en dissolution : sel anhydre (ammoniacal).	ammoniaque.	ABAISSEMENT du point de congélation : observé.	moléculaire.	DIFFÉRENCES.
		gr	gr			
1	$AgAzO^3$	4,497	»	0,860	32,5	0,4
2	$AgAzO^3.2AzH^3$	5,397	0,900	0,870	32,9	19,6
3	$AgAzO^3.3AzH^3$	3,898	0,900	0,925	52,5	
4	$AgAzO^2.2AzH^3$	4,973	0,900	0,855	32,3	19,5
5	$AgAzO^2.3AzH^3$	3,616	0,900	0,914	51,8	
6	$C^2H^3O^2Ag.2AzH^3$	5,317	0,900	0,949	35,9	
7	$Ag^2SO^4.4AzH^3$	6,703	1,200	0,795	45,1	19,4
8	$Ag^2SO^4.5AzH^3$	5,251	1,121	0,853	64,5	
9	$Cu(AzO^3)^2$	3,303	»	0,860	48,8	2,5
10	$Cu(AzO^3)^2.4AzH^3$	4,503	1,200	0,905	51,3	
11	$CuSO^4$	4,214	»	0,515	19,5	7,7
12	$CuSO^4.4AzH^3$	6,013	1,800	0,720	27,2	
13	AzH^3	»	0,900	1,014	19,15	
14	$(AzH^4)AzO^3$	2,116	»	0,905	34,2	18,3
15	$(AzH^4)AzO^3.AzH^3$	2,566	0,450	1,390	52,5	
16	$NaH(AzH^4)PO^4$	3,556	»	1,028	39,6	20,6
17	$NaH(AzH^4)PO^4.AzH^3$	2,682	0,296	1,048	60,2	

Il ressort nettement de cet ensemble d'expériences que l'addition de 2 molécules d'ammoniaque par équivalent d'argent ou de cuivre ne modifie presque pas l'abaissement moléculaire du point de congélation. Ces deux premières molécules sont donc retenues de telle façon qu'elles n'augmentent pas le nombre d'ions (ou de molécules ionisées) prenant naissance par la dissociation saline. La troisième molécule d'ammoniaque se comporte d'une toute autre manière : elle ne contracte aucune liaison avec le sel dissous, communique à la solution l'odeur ammoniacale et augmente l'abaissement moléculaire d'environ 19 unités.

La comparaison des résultats 1-2-3- (azotate d'argent), 4-5 (azotite d'argent), 7-8 (sulfate d'argent), 9-10 (azotate de cuivre), démontre clairement la règle énoncée.

Pour les solutions 11 et 12, sulfate cuivrique et sulfate cuprico-ammonique, la différence des abaissements moléculaires n'est point négligeable. Mais les sels des acides polybasiques sont coutumiers d'un certain degré d'anomalie, et d'ailleurs la différence constatée est peu de chose pour quatre molécules d'ammoniaque.

Passons maintenant à l'étude des propriétés électrolytiques résumées en notre deuxième tableau.

La *conductibilité spécifique* est la fonction $\frac{1}{R}$ d'une solution prise sous la forme d'un cube d'un centimètre de côté. La *conductibilité moléculaire*, ou plutôt *équivalente*, est le produit de la conductibilité spécifique par *la dilution*. Par cette dernière expression j'entends le nombre de centimètres cubes de solution renfermant un équivalent-gramme de sel anhydre, éventuellement ammoniacal. Pour la solution n° 1, par exemple, la dilution sera $\frac{170 + 3780}{d}$, d représentant la densité de la solution.

NUMÉROS.	FORMULES représentant des équivalents-grammes.	CENTIMÈTRES CUBES de dissolvant à 15°.	DENSITÉ à 15°.	DILUTION.	CONDUCTIBILITÉ spécifique.	CONDUCTIBILITÉ équivalente.	DIFFÉRENCES.
0	KCl	»	»	50000	0,002244	112,2	
1	$AgAzO^3$	3780	1,0361	3810	0,0207	78,9	—0,1
2	$AgAzO^3.2AzH^3$	3780	1,0312	3860	0,0204	78,8	
3	$AgAzO^3.3AzH^3$	5670	1,0195	5780	0,0145	83,8	5 (1)
4	$AgAzO^3.2AzH^3$	3780	1,0285	3860	0,0202	78	6,9 (1)
5	$AgAzO^3.3AzH^3$	5670	1,0175	5775	0,0147	84,9	
6	$C^2H^3O^2Ag.2AzH^3$	3780	1,0275	3875	0,0151	58,5	
7	$\frac{1}{2}\{Ag^2SO^4.4AzH^3\}$	2835	1,0440	2900	0,0233	67,6	4,1 (1)
8	$\frac{1}{2}\{Ag^2SO^4.5AzH^3\}$	3780	1,0323	3853	0,0186	71,7	
9	$\frac{1}{2}\{Cu(AzO^3)^2\}$	2835	1,0261	2854	0,0230	65,6	6,9
10	$\frac{1}{2}\{Cu(AzO^3)^2.4AzH^3\}$	2835	1,0215	2900	0,0250	72,5	
11	$\frac{1}{2}\{CuSO^4\}$	1890	1,0128	1889	0,0152	28,7	16,6
12	$\frac{1}{2}\{CuSO^4.4AzH^3\}$	1890	1,0355	1935	0,0234	45,3	
13	AzH^3	1890	0,9935	1915	0,00062	1,19	
14	$(AzH^4)AzO^1$	3780	1,0082	3828	0,0248	94,9	—1,3
15	$(AzH^4)AzO^3.AzH^3$	3780	1,0062	3853	0,0243	93,6	

(1) Ces différences sont faibles. Encore sont-elles dues en bonne partie à la conductibilité propre de l'ammoniaque libre, et à l'augmentation de la dilution.

L'opération *o* m'a servi à déterminer la *capacité* de mon vase électrolytique, le chiffre 112,2 étant pris chez M. Kohlrausch. — Tous les essais ont été exécutés d'après la méthode et à l'aide des

appareils de ce savant physicien, par courant alternatif et à la température de 18° C. J'ai, il est vrai, déterminé la densité des solutions à 15°, dans le but de pouvoir faire usage d'une balance de Westphal réglée pour cette température. Il y a là une légère incorrection dont les conséquences sont nulles au point de vue des conclusions générales.

Ces conclusions disent que l'addition d'ammoniaque n'exerce qu'une très faible influence sur la conductibilité électrique. Elle ne produit une augmentation notable que pour le sulfate cuivrique. Encore la différence constatée en ce cas n'est-elle point si grande qu'elle fasse supposer la naissance de nouveaux ions. Une simple augmentation du degré de dissociation est bien plus dans les probabilités.

Nous avons étudié cryoscopiquement le nitrate d'ammonium. Le sel solide se liquéfie, comme on sait, dans un courant d'ammoniaque gazeuse et forme à basse température la combinaison $(AzH^4)AzO^3,2AzH^3$. La même affinité n'est point manifestée par le sel dissous, ainsi que le démontrent les abaissements moléculaires numéros 14 et 15, combinés à la non-augmentation de la conductibilité. J'admets la liberté de cette molécule supplémentaire d'ammoniaque, laquelle communique d'ailleurs son odeur à la solution.

Des considérations analogues me font penser que le sel de phosphore dissous ne manifeste pas à l'égard d'une molécule supplémentaire d'ammoniaque la troisième basicité de l'acide phosphorique. Mes arguments sont, comme dans le cas précédent, l'augmentation considérable de l'abaissement cryoscopique, la *faible* augmentation de la conductibilité et l'odeur de la solution (1).

Considérations théoriques sur la constitution des sels d'argent ammoniacaux. — L'ancienne hypothèse de l'existence d'un radical *argentammonium* rend compte, il est vrai, de la fixation d'une première molécule d'ammoniaque, mais se trouve bien embarrassée par la deuxième, laquelle d'après notre étude se trouve tout aussi solidement retenue que la première. On pourrait à la rigueur formuler le nitrate d'argent bi-ammoniacal de la manière suivante :

$$AgAzH^3\text{-}AzH^3\text{-}OAzO^2$$

avec azote pentavalent. Mais cette structure représenterait un sel

(1) La conductibilité moléculaire du sel de phosphore (1 mol. de sel hydraté en 3780 gr. d'eau) vaut 90,1. Après addition de 1 molécule d'ammoniaque supplémentaire et d'encore 1890 grammes d'eau, la conductibilité moléculaire devient 99,9.

d'*argent hydrazonium* et annoncerait des propriétés réductrices que nous n'observons point.

J'ai été partisan de la fixation de l'ammoniaque sur le radical négatif de la combinaison saline, avec formation de

$$AgO\text{-}Az\begin{cases}OAzH^4\\AzH^2\\O\end{cases},$$

ou même, en solution aqueuse, de

$$AgO\text{-}Az\begin{cases}OAzH^4\\OAzH^4\\O\end{cases}.$$

Mais si la fixation de deux molécules d'ammoniaque se faisait de cette manière le nombre des ions se trouverait augmenté, et les propriétés cryoscopiques et électrolytiques subiraient des modifications que nous n'avons pu constater.

Les anciennes hypothèses paraissent donc insoutenables. Voyons si les théories modernes sur la constitution des solutions salines ne nous fournissent pas une meilleure interprétation.

D'après Arrhénius la dissociation aurait pour effet de mettre les ions en liberté. Ces ions seraient même tellement libres et soustraits à toute influence du milieu ambiant, qu'ils passeraient à l'état gazeux et exerceraient par là même la pression gazeuse sur les limites de la solution (van 't Hoff). Si l'on essaie d'appliquer cette théorie au nitrate d'argent bi-ammoniacal, on voit tout de suite qu'on ne peut pas admettre dans ce sel les ions Ag et AzO^3, car on n'expliquerait plus du tout la fixation de l'ammoniaque et son inactivité au point de vue cryoscopique. On pourrait admettre les ions

$$(AgAzH^3\text{-}AzH^3)' \quad \text{et} \quad AzO^3$$

ou

$$(AgAzH^3)' \quad \text{et} \quad \text{-}OAz\begin{cases}OH\\AzH^2\\O\end{cases}.$$

Mais dans le premier cas on rencontre une difficulté déjà signalée, notamment la prévision de propriétés réductrices ; et dans l'autre on crée un ion qui pourrait bien en valoir deux. Il est possible cependant que l'acide $HOAz\begin{cases}OH\\AzH^2\\O\end{cases}$ ne fonctionnerait que comme monobasique.

Je n'en préfère pas moins revenir une fois de plus à la dissociation des sels en acide et en base (molécules ionisées), et attribuer

la pression osmotique et tous les phénomènes corrélatifs à l'attraction prépondérante entre particules hétérogènes (dissoutes, dissolvantes), ainsi que je l'ai déjà fait dans ce *Bulletin* (1892, p. 812), et plus systématiquement dans ma monographie sur *les théories physico-chimiques* (Bruxelles, librairie Lamertin).

D'après ces théories c'est l'eau qui provoque la dissociation. Or l'ammoniaque est un non-électrolyte presque au même titre que l'eau elle-même. Pourquoi ne pourrait-elle pas à l'instar de cette dernière avoir son rôle à jouer dans la distension de l'acide et de la base?

Certaines bases sont déplacées par l'ammoniaque, mais d'autres très nombreuses, ne le sont pas. Parmi ces dernières il en est qui, soit libres, soit combinées, manifestent une affinité marquée pour l'alcali volatil. Il est possible que dans la solution des sels métallico-ammoniacaux la base métallique attire dans sa sphère d'attraction non seulement des molécules d'eau dissociantes mais un certain nombre de molécules AzH^3. Ces dernières se trouveraient ainsi accaparées, engagées dans un système moléculaire, et ne pourraient isolément faire valoir leur influence sur le point de congélation ou sur la conductibilité de la solution.

L'ammoniaque jouerait en réalité le rôle de dissolvant. Et de même que certains sels cristallisent en retenant une partie de l'eau qui les dissolvait et les dissociait, de même beaucoup de sels d'argent (et d'autres métaux encore) retiendraient de l'ammoniaque de cristallisation. C'est là une possibilité que j'ai déjà signalée, d'une manière moins précise, dès 1884 en ma thèse présentée à l'Université de Bruxelles. L'étude des propriétés physiques des solutions ammoniaco-argentiques ne fait que me confirmer dans ma manière de voir.

M. Foelen, pharmacien et étudiant à l'Université de Bruxelles, a bien voulu s'occuper du contrôle de la partie cryoscopique de cette étude. J'aime à rendre hommage à son zèle et son savoir-faire.

N° 73. — Action de l'aldéhyde formique sur les amines et sur leurs sels; par MM. R. CAMBIER et A. BROCHET.

I. — *Action sur l'ammoniaque.*

Lorsque l'on ajoute de l'aldéhyde formique à une solution ammoniacale, il y a combinaison entre les deux substances, cette combinaison est accompagnée d'une élévation considérable de température, et, par évaporation au bain-marie, soit à l'air libre, soit dans

le vide, on arrive à l'héxaméthylènetétramine. En opérant avec des solutions refroidies à — 20° et, en empêchant l'échauffement, on obtient ainsi un liquide incongelable à cette température et ne paraissant pas renfermer la base précédente ; en effet, une solution quelconque de cette base, contenant soit un excès d'aldéhyde, soit un excès d'ammoniaque, se solidifie facilement à une température beaucoup moins basse. Si l'on enlève, au moyen du carbonate de potasse, toujours en refroidissant, une grande partie de l'eau, on arrive finalement à un liquide visqueux, lequel, par échauffement ou addition de soude, se prend en masse par suite de la formation d'hexaméthylènetétramine. Le liquide visqueux doit donc renfermer une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque, à un état de condensation moins grand que dans l'hexaméthylèneamine, peut-être est-ce l'aldéhydate d'ammoniaque correspondant à l'aldéhyde formique $CH^2(OH)AzH^2$, ou un dérivé analogue ; nous ne pouvons le préciser. Nous tenons cependant à faire remarquer que la formation de l'hexaméthylèneamine, dans ces conditions, est accompagnée de celle d'une base pyridique, peut-être bien la pyridine elle-même, en quantité excessivement faible. Or l'aldéhydate d'ammoniaque ordinaire fournit, dans les conditions analogues, une collidine ; on peut d'ailleurs passer des aldéhydes aux bases pyridiques par un grand nombre de réactions ; tous les essais tentés jusqu'ici avec l'aldéhyde formique n'ont pas réussi.

L'hexaméthylèneamine est une base relativement stable à l'action de la chaleur, elle a été sublimée aisément dans le vide. Chauffée à l'état de dissolution, à 150°, soit seule, soit en présence d'ammoniaque, elle semble inaltérée ; cette expérience montre qu'il n'y a pas dissociation ni hydratation, sinon on obtiendrait ainsi de la méthylamine d'après l'équation

$$C^6H^{12}Az^4 + 4H^2O = 4CH^3.AzH^2 + 2CO^2,$$

Au contraire, en présence d'un excès d'aldéhyde formique, cette réaction se produit ; on observe dans les tubes une pression considérable, due à la formation d'anhydride carbonique. On peut obtenir ainsi toute la série des méthylamines et bases méthyléniques correspondantes.

Hydrate d'hexaméthylèneamine. — L'hexaméthylènetétramine s'échauffe au contact de l'eau ; elle se dissout aisément en donnant des hydrates. Elle est très soluble à froid ; cette solubilité diminue lorsque l'on élève la température.

Parmi les hydrates qu'elle semble devoir former, nous sommes déjà parvenus à en isoler un. Si l'on abandonne, vers 5°, une

solution saturée à + 15°, il se dépose de gros prismes à six pans. d'une très grande limpidité, atteignant facilement 4 ou 5 centimètres de longueur.

Cet hydrate répond à la formule $C^6H^{12}Az^4.6H^2O$.

Analyse.

		gr
Substance...............................		1,2655
Eau...		0,5500
	Trouvé.	Théorie.
Eau 0/0...........................	43.50	43.55

Il se dissocie à 13°,5 ; les cristaux se liquéfient et il se dépose de l'hexaméthylènetétramine ou un autre hydrate que nous n'avons pas encore étudié. Dans l'air sec, les cristaux s'effleurissent à très basse température. Le dosage indiqué plus haut a été fait en exposant l'hydrate, dans une capsule de platine, sous une cloche à acide sulfurique, à une température constamment inférieure à — 3°. La déshydratation totale, dans ces conditions, a demandé quatre jours. Le dosage à 100° est défectueux, par suite d'un léger entraînement de la base. En refroidissant vers 0° de l'eau renfermant un excès d'hexaméthylènetétramine, le tout se prend subitement en masse et la température peut remonter, suivant les quantités réciproques de matières employées, entre + 10 et + 13°.

La formation de cet hydrate entraîne une légère erreur dans le calcul du poids moléculaire de la base, déterminé au moyen de la cryoscopie, dans l'eau.

Constitution de l'hexaméthylènetétramine. — Dans un précédent mémoire (1), nous avons proposé une formule de constitution pour l'hexaméthylènetétramine ; cette formule répond aux principales propriétés de la base et nous semble confirmée par l'ensemble du présent travail.

II. — *Action des acides sur l'hexaméthylèneamine et ses composés.*

Tous les dérivés de l'hexaméthylèneamine sont décomposés à froid par les acides, l'hexaméthylèneamine elle-même, assez stable à l'état libre, ainsi que nous l'avons vu précédemment, se décompose très facilement, non seulement en présence d'un excès d'acide, mais également lorsque l'acide est insuffisant pour former le sel neutre. Suivant la quantité et la concentration de l'acide, il se

(1) Cambier et Brochet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 13, p. 99.

forme soit de l'ammoniaque soit une série de bases; nous étudierons d'ailleurs dans un chapitre suivant cette question.

Si l'on chauffe, on obtient de la monométhylamine. Cette réaction a d'ailleurs été signalée, mais au lieu d'être une simple réaction secondaire sans importance, c'est au contraire une réaction capitale, puisque la *transformation est quantitative* d'après l'équation :

$$C^6H^{12}Az^4 + 4HCl + 4H^2O = 4(CH^3.AzH^2.HCl) + 2CO^2.$$

Si l'on fait l'opération en tube scellé, à 100-120° pour aller plus rapidement, on constate dans les tubes une forte pression, le gaz qui se dégage est de l'acide carbonique absolument pur. Il reste dans la solution un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, cela tient à ce qu'une portion très légère de l'aldéhyde formique s'est combinée avec le chlorhydrate de monométhylamine. Cette action se produit avec tous les acides à la température de l'ébullition. Tous les sels d'hexaméthylèneamine traités de la même façon se comportent naturellement de même.

Dans un mémoire précédent que nous avons déjà critiqué, M. Delépine (1), parlant de l'action des acides sur l'hexaméthylèneamine dit ceci :

L'action de l'acide chlorhydrique chaud dilué ou concentré ne donne que de l'ammoniaque. Nous ne partageons pas son avis ainsi qu'on l'a vu plus haut ; d'autre part M. Delépiné (1) indique comme *réaction la plus importante du dinitrosopentaméthylènetétramine celle qu'il donne avec les acides*. Griess (2) avait indiqué que l'acide chlorhydrique chaud et dilué décompose ce produit en ammoniaque, azote et aldéhyde formique, cela est également notre avis (il peut même se former de la monométhylamine), mais ce n'est pas celui de M. Delépine qui, employant l'acide acétique cristallisable, obtient de l'hexaméthylèneamine en quantité presque théorique, quoique plus haut il reconnaisse que ce même acide décompose très rapidement l'hexaméthylèneamine. Cette base se forme toutes les fois que l'on additionne d'alcali un mélange d'un sel ammoniacal quelconque et d'aldéhyde formique. On ne peut donc s'appuyer sur sa présence pour établir la constitution du dérivé nitrosé en question. Quant au composé $(AzO.Az.CH^2)^3$, on verra plus loin que ce corps, avec la formule que lui a donné Mayer, cadre très bien avec d'autres séries, dont les poids moléculaires ont pu être déterminés avec soin. Ces dérivés nitrosés avec la constitution que leur donnait M. Delépine formaient le principal appui de la formule qu'il proposait ;

(1) Delépine, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **13**, p. 130 et 133.
(2) Griess et Harrow, *D. ch. G.*, t. **21**, p. 2737.

celle-ci se trouve donc bien compromise, cette formule, comme celle de M. Trillat, n'expliquant *absolument* que le peu de stabilité de l'hexaméthylèneamine en présence des acides.

III. — *Basicité de l'hexaméthylènetétramine.*

L'hexaméthylèneamine est monobasique, ainsi qu'il résulte de l'étude de ses sels ; cette basicité semblait mise en doute, notamment par la formation de l'azotate $C^6H^{12}Az^4(AzO^3H)^2$, décrit par Tollens (1). Pour élucider cette question, nous nous sommes appuyés sur ce fait que l'hexaméthylèneamine, base très faible, n'a pas d'action sur la phtaléine, le tournesol, le bleu C4B, et qu'elle est, au contraire, alcaline au méthylorange ; on en déduit naturellement que ses sels neutres seront acides vis-à-vis des premiers indicateurs et neutres vis-à-vis des seconds, les sels acides ayant une réaction semblable pour tous. Un simple titrage acidimétrique permet donc de voir si un sel est acide ou neutre. Nous avons ainsi étudié les sels formés par les combinaisons avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique.

Ces sels étant facilement solubles dans l'eau, se préparent aisément, par le procédé de Boutlerow, en solution alcoolique. D'après ce mode même de formation et opérant avec de l'alcool à 96°, nous les avons tous obtenus anhydres.

Sulfates. — Si on ajoute lentement à une solution alcoolique refroidie d'hexaméthylèneamine une solution alcoolique d'acide sulfurique préparée le plus à froid possible, on observe la formation d'un précipité qui se redissout immédiatement dans l'excès de base ; dès que celle-ci est à peu près saturée, le sel étant insoluble dans l'alcool, précipite subitement ; en essorant alors, on obtient le *sulfate neutre* $SO^4H^2(C^6H^{12}Az^4)^2$; une nouvelle addition d'acide donne, au contraire, le *sulfate acide* $(C^6H^{12}Az^4)SO^4H^2$.

Le *sulfate neutre* n'a pas d'action sur le méthylorange, il est acide à la phtaléine.

Essai.

Substance		0gr,5340
NaOH (phtaléine) (2)		2cc,75
	Trouvé.	Théorie.
SO^4H^2 0/0	25.50	25.90

(1) Tollens et Moschatos, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 895.

(2) Un centimètre cube de la soude employée correspond à :

	mgr
SO^4H^2	49,3
HCl	36,7
AzO^3H	63,4

Le *sulfate acide*, séché à l'air, perd dans le vide sec 1,6 à 1,7 0/0 (0gr,025 pour 1gr,427 et 0gr,069 pour 4gr,004) ; cette perte de poids est due à un peu d'alcool interposé, mais n'est pas le fait d'un hydrate, $SO^4H^2.C^6H^{12}Az^4.H^2O$ demande $H^2O = 7,2$ 0/0.

Analyse.

		gr
Matière		0,4918
SO^4Ba		0,4800
	Trouvé.	Théorie.
SO^4H^2 0/0	41.03	41.17

Essai acidimétrique.

(Sulfate 3gr,628 + eau = 100 centimètres cubes.)

I.	Substance (20cc)	0,7260
	NaOH (tournesol)	5cc,90
	SO^4H^2 total 0/0	40.00
II.	Substance (20cc)	0gr,726
	NaOH (méthylorange)	2cc,9
	SO^4H^2 acide 0/0	19.7

On voit donc par ce dosage que la moitié de l'acide agit comme acide libre, le sel décrit est donc le sel acide correspondant au sulfate d'ammoniaque $SO^4H^2(AzH^4)^2$.

Ce sel se décompose à froid, non seulement en présence d'eau, mais également en présence d'alcool, l'hexaméthylèneamine se dissociant, avec départ d'aldéhyde formique (éthylal dans le cas de l'alcool).

La solution qui nous a servi précédemment a été analysée également après seize heures ; elle nous a donné les résultats suivants :

Essai acidimétrique après seize heures.

I.	Substance (20cc)	0gr,726
	NaOH (phtaléine)	4cc,4
	SO^4H^2 total 0/0	29.8
II.	Substance (20cc)	0gr,726
	NaOH (méthylorange)	0cc,7
	SO^4H^2 0/0	4.7

Le premier dosage indique la formation de sulfate d'ammoniaque, le second montre qu'il reste encore du sulfate acide.

Chlorhydrates. — Le *chlorhydrate neutre* $C^6H^{12}Az^4.HCl$ a été mentionné comme le seul pouvant se former ; il n'a pas d'action

sur le méthylorange mais est, au contraire, acide vis-à-vis du tournesol et de la phtaléine.

Essai.

	I.	II.
Substance..................	$0^{gr},532$	$0^{gr},1475$
NaOH (phtaléine)............	$3^{cc},0$	$2^{cc},55$

	Trouvé		
	I.	II.	Théorie.
HCl 0/0............	20.6	20.9	20.7

Le *chlorhydrate acide* $C^6H^{12}Az^4.2HCl$ n'a pas encore été signalé : il semblait même impossible à obtenir, étant donné que l'on a toujours admis que l'hexaméthylèneamine était monobasique. Hâtons-nous de dire que sa formation n'influe en rien cette basicité, puisque ce sel est acide non seulement à la phtaléine et au tournesol, mais également au méthylorange. L'essai de ce composé a été fait en ajoutant successivement à la même solution les deux indicateurs, méthylorange et phtaléine. La teinte, rose primitivement, passe au jaune lorsque le liquide devient alcalin au méthylorange, puis au rouge lorsqu'il le devient à la phtaléine.

Essai.

Substance................................	$0^{gr},5465$
NaOH (méthylorange)......................	$2^{cc},55$
HCl 0/0..................................	17.1
NaOH (phtaléine).........................	$5^{cc},2$
HCl total 0/0............................	34.9

Ce dosage montre que nous sommes évidemment en présence d'un sel acide, nous avons cherché alors si ce chlorhydrate donnait un chloroplatinate correspondant. Le sel en solution, traité par le chlorure de platine fournit un précipité blanc jaunâtre très pâle, donnant à l'analyse :

Matière..................................	$0^{gr},2328$
Platine..................................	0,061
Pt 0/0...................................	26 2

La théorie pour le chloroplatinate d'hexaméthylèneamine $(C^6H^{12}Az^4.HCl)^2PtCl^4.4H^2O$ exige :

Pt.......................................	25.8

et pour $(C^6H^{12}Az.2HCl)PtCl^4$:

Pt 0/0...................................	33.3

Il faut donc admettre que le chlorhydrate acide est une simple combinaison moléculaire d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate neutre.

Azotates. — L'azotate $C^6H^{12}Az^4.2AzO^3H$ a été décrit par Tollens (1). Ce sel est acide à la phtaléine et au méthylorange, il correspond au chlorhydrate acide.

Essai acidimétrique.

	I.	II.	III.
Substance	0gr,8355	0gr,678	0gr,976
NaOH (méthylorange)	»	2cc,5	3cc,25
AzO^3H 0/0	»	23.4	23.8
NaOH (phtaléine)	6cc,3	5cc,1	6cc,65
AzO^3H 0/0	47.8	47.7	48.1

Ces résultats indiquent donc nettement un *nitrate acide;* $C^6H^{12}Az^4(AzO^3H)^2$ demande $AzO^3H = 47,4$ 0/0.

D'après l'étude de ce sel, nous avons pensé pouvoir préparer l'*azotate neutre* correspondant $C^6H^{12}Az^4.AzO^3H$. Celui-ci s'obtient en recueillant les premières portions qui se déposent lorsqu'on ajoute une solution alcoolique d'acide azotique à une solution également alcoolique d'hexaméthylènetétramine. Ce sel est neutre au méthylorange.

Essai.

Substance		0gr,5215
NaOH (phtaléine)		2cc,6
	Trouvé.	Théorie.
AzO^3H 0/0	31.5	31.1

Tous ces sels n'ont pas, à proprement parler, de point de fusion, ce sont plutôt des points de décomposition; il est à remarquer que celui des sels acides est toujours fixé notablement plus bas que celui des sels neutres. Cette étude montre donc le caractère franchement monobasique de l'hexaméthylèneamine, un atome d'azote sur quatre est basique et doit donc différer sensiblement des autres. Nous ferons cependant remarquer que le chlorhydrate et l'azotate acide peuvent faire prévoir qu'un second atome le serait également. Mais cette basicité serait bien faible et ne pourrait être décelée au méthylorange.

Chromates. — Les chromates d'hexaméthylèneamine ne peuvent

(1) TOLLENS, *loc. cit.*

naturellement être obtenus au moyen des solutions alcooliques, mais, grâce à l'insolubilité de deux d'entre eux dans l'eau, on peut les obtenir facilement. Si à une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine on ajoute une solution chromique, le précipité formé se redissout dans la base en excès ; dès que celle-ci est à peu près saturée il se dépose en partie. Ce produit doit être essoré et séché de suite dans le vide. En ajoutant un excès d'acide chromique on obtient alors un second précipité cristallin très abondant. Si on ajoute l'hexaméthylèneamine à l'acide chromique, on obtient directement le second précipité que l'on peut ensuite redissoudre en ajoutant un excès de base.

L'analyse de ces produits présente de sérieuses difficultés, car ils sont fortement explosifs. Le dosage de chrome a été fait par calcination après réduction préalable au moyen de l'alcool. L'azote a été dosé à l'état d'ammoniaque, le produit délayé dans l'eau était additionné d'acide sulfurique porté un certain temps à l'ébullition, l'aldéhyde formique était enlevée à l'état d'éthylal par ébullition avec l'alcool (1), enfin l'ammoniaque étant dosée alcalimétriquement, sa transformation partielle en monométhylamine était sans inconvénient. Le carbone et l'hydrogène n'ont pu être dosé que dans le premier corps obtenu.

Le *bichromate d'hexaméthylèneamine* $Cr^2O^7H^2(C^6H^{12}Az^4)^2$ est le premier sel qui précipite, sa couleur est jaune clair au moment de sa précipitation, mais fonce et brunit au bout de quelques jours, son analyse, faite comme cela a été indiquée plus haut, a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Théorie.
C	29.7	29.0
H	5.4	5.1
Az	21.3	22.4
Cr	21.5	21.0
O	»	22.4

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau, sa solution s'altère rapidement, l'alcool a relativement peu d'action sur le produit sec, même à chaud ; il se détruit vers 230° en donnant de l'oxyde de chrome ainsi qu'une légère odeur de carbylamine, les acides le décomposent avec énergie.

Le *tétrachromate d'hexaméthylèneamine* $Cr^4O^{13}H^2(C^6H^{12}Az^4)^2$ s'obtient beaucoup plus facilement que le précédent, il est d'une

(1) On peut également doser le chrome dans cette solution.

couleur plus claire mais fonce plus rapidement, il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie.
C	»	29.7
H	»	3.7
Cr	30.0	30.0
Az	16.1	16.0
O	»	20.6

La formule de ce composé nous semble suffisamment vérifiée par ces deux dosages, mais ainsi que nous le disions plus haut, son analyse complète ne peut être faite ; c'est en effet un corps très facilement explosif, chauffé à 125-130°, il déflagre avec flamme, déjà vers 40 ou 50° il brunit très fortement, il détone sous le choc du marteau avec inflammation. Parmi les produits de décomposition, il faut signaler, avec l'eau et l'oxyde de chrome, une notable quantité de carbylamine. Ce tétrachromate est facilement réduit par l'alcool, avec formation de produits bruns analogues à ceux que l'on obtient en chauffant le sel vers 50°, il se dégage en même temps de l'aldéhyde formique (éthylal). Ces produits paraissent moins explosifs que le composé primitif ; ils brûlent tranquillement.

Il aurait été intéressant de faire l'étude acidimétrique des chromates, malheureusement cela est impossible à cause de leur faible solubilité et de leur coloration.

IV. — *Action de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate d'hydroxylamine.*

Action à froid. — Lorsque l'on mélange une solution neutre de chlorhydrate d'hydroxylamine (1) avec une solution également

(1) *Dosage de l'hydroxylamine.* — L'hydroxylamine n'a pas d'action sur la phtaléine ; ses sels neutres seront donc acides vis-à-vis de cet indicateur, on pourra ainsi, grâce à cette propriété, doser l'hydroxylamine dans ses sels par simple titrage acidimétrique, la solution d'un sel de cette base contenant une goutte de phtaléine ne virant au rouge que lorsqu'il y a excès d'alcali ; si le produit employé est pur, la quantité d'alcali nécessaire sera équivalente à l'acide du sel. Nous avons vérifié ce fait en dissolvant 3gr,068 d'AzH^4OCl dans 250 centimètres cubes d'eau.

50 centimètres cubes de cette solution, correspondant à 8gr,6136, ont demandé :

NaOH	8cc,75
HCl	0gr,321

	Trouvé.	Théorie.
HCl 0/0	52.33	52.51

Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur ce dosage et sur les méthodes de recherche et de dosage de l'aldéhyde formique indiquées dans le présent mémoire.

neutre d'aldéhyde formique, le liquide devient très fortement acide, cette acidité est facilement mise en évidence en additionnant préalablement les solutions, soit d'indicateurs colorés, soit de phosphate ou de carbonate de chaux, l'indicateur change de teinte, les poudres se dissolvent avec dégagement d'acide carbonique dans le dernier cas.

Si on ajoute à une solution titrée de chlorhydrate d'hydroxylamine un *excès* d'aldéhyde formique et que l'on dose l'acidité du mélange, on constate que le résultat est le même en employant comme indicateur soit la phtaléine, soit le méthylorange.

Essai.

$4^{gr},219$ $AzH^4OCl + 10^{cc}$ CH^2O + eau $= 50^{cc}$.

5^{cc} de cette solution exigent $5^{cc},85$ de soude avec le méthylorange.

HCl 0/0.................................. 51.0

5^{cc} de cette solution exigent $5^{cc},95$ de soude avec la phtaléine.

	Trouvé.	Théorie.
HCl 0/0......................	51.8	52 3

Ce chlorhydrate renferme donc, ainsi que l'indique le dosage à la phtaléine, un peu de sel ammoniac, dont la présence explique le faible écart entre les deux nombres obtenus. Il résulte de ce dosage que tout l'acide du chlorhydrate d'hydroxylamine est déplacé par l'aldéhyde formique, molécule à molécule, il se forme la formaldoxime $CH^2{=}AzOH$, ou son polymère, le trioximidométhylène $(CH^2.AzOH)^3$ d'après l'équation :

$$AzH^4OCl + CH^2O = CH^2{=}AzOH + H^2O + HCl.$$

Si, au contraire, le chlorhydrate d'hydroxylamine est en excès, une partie seulement de l'acide est mise en liberté, comme le montre le dosage au méthylorange ; cette quantité d'acide est proportionnelle à l'aldéhyde employée.

Le dosage à la phtaléine doit rester évidemment le même.

Essai.

$4^{gr},557$ $AzH^4OCl + 2^{cc}$ CH^2O + eau $= 50^{cc}$.

5^{cc} exigent $2^{cc},75$ de soude avec le méthylorange.
5^{cc} exigent $6^{cc},50$ de soude avec la phtaléine.

HCl 0/0 (phtaléine)........................ 52.3

D'après ces résultats, 1 centimètre cube de NaOH équivalant à $0^{gr},0367$ HCl et $0^{gr},0302$ CH^2O, la teneur de la solution d'aldéhyde formique employée (D = 1,08) correspondrait à 38,4 0/0 environ.

Ce simple titrage, dont le terme est nettement indiqué par le méthylorange semble devoir fournir une bonne méthode de dosage de l'aldéhyde formique, possédant sur celles employées actuellement l'avantage d'une grande rapidité, le dosage par l'ammoniaque notamment exigeant un repos de vingt-quatre heures.

Action à chaud. — R. Schöll (1), qui a étudié la formaldoxime et son polymère, indique que ce dernier se décompose avec explosion lorsqu'il est fortement chauffé, en acide cyanhydrique et en eau.

$$(CH^2.AzOH)^3 = 3HCAz + 3H^2O.$$

Il n'est pas nécessaire d'avoir le produit pur et sec pour réaliser cette réaction, le simple mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'aldéhyde formique étant porté à l'ébullition dégage l'odeur d'acide cyanhydrique ; la déshydratation se fait également en milieu alcalin. Cette réaction permet donc de caractériser l'aldéhyde formique, d'après les méthodes employées pour la recherche de l'acide cyanhydrique, cependant on ne peut l'employer pour le dosage, la transformation n'étant pas totale, on pourra cependant, grâce à l'intensité de coloration des cyanures, reconnaître ainsi quelques milligrammes d'aldéhyde formique.

Il est à remarquer que les autres aldéhydes, traitées d'une façon à peu près semblable, donnent beaucoup plus difficilement les nitriles correspondants, lesquels ne jouissent pas d'ailleurs des propriétés de l'acide cyanhydrique.

V. — *Action de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate de monométhylamine.*

Action à froid. — La monométhylamine possède une réaction alcaline à la phtaléine. Si l'on mélange à une solution de chlorhydrate de cette base un excès d'aldéhyde formique, le liquide devient acide et exige pour devenir neutre à la phtaléine une quantité de soude titrée correspondant à l'acide total du chlorhydrate employé ; *il n'y a donc plus de ce sel en solution.*

Essai.

$$4^{gr},410\ CH^3AzH^2HCl + 10^{cc}\ CH^2O + \text{eau} = 50^{cc}.$$

5^{cc} de cette solution exigent $6^{cc},40$ NaOH.

HCl 0/0 .... 54.1

(1) R. Schöll, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 576.

Le chlorhydrate de monométhylamine renferme précisément 54,1 0/0 d'acide.

Si l'on mélange maintenant l'aldéhyde formique avec *un excès* de chlorhydrate de méthylamine, la liqueur devient encore acide et si on la neutralise en présence de phtaléine par la soude titrée, il faut un certain temps pour arriver à une alcalinité persistante. Le nombre obtenu ainsi est une limite qui dépend de la quantité d'aldéhyde employée, la totalité de cette aldéhyde n'entrant jamais en réaction excepté en milieu alcalin.

Essai.

$4^{gr},104\ CH^3AzH^2.HCl + 2^{cc}\ CH^2O + eau = 50^{cc}$.

5^{cc} de cette solution exigent $2^{cc},75$ NaOH.

La quantité d'aldéhyde employée est la même que dans le cas de la solution correspondante de chlorhydrate d'hydroxylamine, la quantité de soude nécessaire est également la même, mais on ne pourra employer ce sel pour le dosage de l'aldéhyde formique, le nombre obtenu étant, comme nous le disions plus haut, une limite que l'on ne peut atteindre qu'au bout de quelques heures.

Si dans les deux essais précédents nous substituons le méthylorange à la phtaléine, le liquide neutre avant l'addition d'aldéhyde le sera encore après, quelles que soient les quantités employées. L'acide chlorhydrique n'est donc pas mis en liberté comme dans le cas de l'hydroxylamine, mais il reste uni à une base faible, n'ayant pas d'action sur la phtaléine, mais alcaline au méthylorange. Cette base peut s'obtenir facilement, il suffit d'ajouter au liquide un excès de potasse solide, le liquide se sépare en deux couches, la couche supérieure desséchée sur de la potasse fondue bout à 166°.

Cette base a été signalée déjà par M. L. Henry (1) qui l'obtenait en faisant réagir l'aldéhyde formique sur la monométhylamine et lui attribuait la formule $CH^3.Az{=}CH^2$.

Un point d'ébullition aussi élevé nous a semblé peu en rapport avec la méthylèneméthylamine $CH^3.Az{=}CH^2$ étant donné que la diméthylamine $CH^3\text{-}AzH.CH^3$, qui en diffère simplement par H^2, bout à + 7° et que, par action de l'aldéhyde formique, elle fournit une nouvelle base beaucoup plus complexe la méthylènediméthylamine $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>Az\text{-}CH^2\text{-}Az<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ distillant à 85°.

(1) L. Henry, *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. 26, p. 200 et t. 29, p. 23. — Dans le premier mémoire, M. Henry fait remarquer que M. Trillat avait annoncé obtenir cette base et d'autres semblables cristallisées [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 29, p. 562].

L'action de l'aldéhyde formique sur les bases primaires semble donc de prime abord fournir des produits de polymérisation, une simple détermination de poids moléculaire devait nous éclairer à ce sujet.

Nous avons pris à cet effet la densité de vapeur par la méthode de Meyer à la température d'ébullition de l'aniline et de la diméthylaniline.

	182°.	192°.
Poids de la substance	0gr,0795	0gr,114
Volume d'air déplacé	35cc,5	50cc,5
Température du gaz	7°,5	5°,5
Pression	762mm,5	766mm,7
Densité de vapeur	1.79	1,83
Théorie pour C^2H^5Az	1.49	

La densité de vapeur trouvée est donc notablement supérieure à la densité théorique calculée dans le cas de la molécule simple, nous avons d'ailleurs remarqué que le dégagement gazeux persistait assez longtemps au lieu de cesser brusquement, ce qui semblait indiquer une dissociation du corps à la température de l'expérience, dissociation d'ailleurs incomplète.

Nous avons alors déterminé le poids moléculaire de la base par la méthode cryoscopique en nous servant du benzène comme dissolvant :

	I.	II.
Poids de la substance	2gr,045	1gr,552
Poids de benzène	87gr,9	42gr,8
Température de congélation avant	5°,15	5°,15
Température de congélation après	4°,23	3°,70
Poids moléculaire	123	122.5
Théorie pour $C^6H^{15}Az^3$	129	

La base obtenue par l'action de l'aldéhyde formique sur la monométhylamine est donc la triméthyltriméthylènetriamine

$$(CH^3.Az.CH^2)^3.$$

Quant à sa constitution nous y reviendrons dans un paragraphe suivant. Cette base est tertiaire, elle se combine violemment aux iodures alcooliques, si l'on opère en solution dans le benzène, on obtient ainsi les iodoalcoolates cristallisés, elle n'a plus d'action sur l'aldéhyde formique et ne donne pas de dérivés nitrosés. Ses sels sont extrêmement solubles, incristallisables dans l'eau et l'alcool.

Pour obtenir le chlorhydrate cristallisé, il suffit de faire passer du gaz chlorhydrique rigoureusement sec dans une solution benzé-

nique de la base. Ce sel est excessivement déliquescent, il fond à 120°, mais paraît déjà se dissocier à cette température, nous n'en avons d'ailleurs pas achevé l'étude.

A ce sel correspond un chloroplatinate $[(CH^3.AzCH^2HCl)^2PtCl^4]^3$ donnant à l'analyse :

Substance	0gr,268
Platine	0,1035
Pt 0/0	38.6

Les autres bases obtenues par M. Henry en faisant réagir l'aldéhyde formique sur l'éthylamine (point d'ébullition du composé : 207°) sur le propylamine (point d'ébullition du composé : 249°) sont évidemment des polymères et donneraient les mêmes réactions.

VI. — *Action de l'aldéhyde formique sur le chlorhydrate d'ammoniaque.*

Action a froid. — 1° *Excès d'aldéhyde.* — Lorsque l'on additionne d'aldéhyde formique une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, *le liquide devient fortement acide*, comme dans le cas du chlorhydrate d'hydroxylamine, mais une fraction seulement de l'acide est mise en liberté et le reste est combiné avec une base faible comme dans le cas du chlorhydrate de monométhylamine.

On peut admettre *a priori* qu'il se forme, lorsque l'on fait le mélange, du chlorhydrate de triméthylènetriamine $[CH^2.AzH.HCl]^3$. Mais si dans le cas du sel de méthylamine l'action de l'aldéhyde s'arrêtait au premier terme, la base obtenue étant tertiaire et n'agissant plus sur l'aldéhyde ; il n'en sera plus de même dans le cas présent, la triméthylènetriamine étant une base secondaire capable de donner un dérivé nitrosé, se condensera avec l'aldéhyde formique, en donnant des composés renfermant le radical CH^2=Az- dans lequel l'azote semble avoir perdu toute fonction basique, l'acide chlorhydrique lié à cet azote sera donc mis en liberté; mais les combinaisons aldéhydiques des bases sont toutes détruites par les acides, notamment le radical -Az=CH^2, avec régénération d'aldéhyde formique, l'acide chlorhydrique mis en liberté par formation de ce radical tendra à le détruire ; nous serons donc en présence d'un *équilibre chimique*. Si dans un sens ou dans l'autre nous venons à favoriser un des corps en présence en empêchant l'action de l'autre, nous arriverons ainsi à un composé stable qui sera détruit si, au contraire, nous favorisons l'autre corps.

Ajoutons par exemple à un tel mélange du carbonate de calcium,

il se produit une vive effervescence, laquelle dure un temps relativement court, mais se continue ensuite lentement, le dégagement d'acide carbonique ne cessant complètement qu'après plusieurs heures ; le produit restant en solution est un sel d'hexaméthylèneamine. Pour faire l'expérience inverse il faudrait combiner l'aldéhyde formique avec une autre substance détruisant son action, l'ammoniaque semble tout indiquée, mais on conçoit que dans le cas présent elle ne puisse être employée, il vaut mieux alors augmenter l'acidité du liquide ; si à cet effet on dissout de l'hexaméthylèneamine dans l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le lendemain une abondante cristallisation de sel ammoniac en quantité presque théorique. Il est donc évident que les deux produits extrêmes sont, d'une part, l'hexaméthylèneamine stable en milieu alcalin, et d'autre part, l'ammoniaque stable en milieu acide quel que soit l'excès d'aldéhyde. Il était intéressant de voir si entre ces limites la solution renfermait ces deux corps à l'état de mélange, ou si il s'était formé des produits intermédiaires. A cet effet nous avons eu recours à trois genres d'opération :

1° Nous avons entrepris l'étude acidimétrique de la liqueur en employant des indicateurs différents ;

2° Nous avons cherché à fixer quelques termes de passage à l'état de combinaisons insolubles, d'une part, chloroplatinates, d'autre part, dérivés nitrosés.

Nous nous sommes servis à cet effet d'une solution renfermant 26gr,495 AzH^4Cl et 70 centimètres cubes d'aldéhyde pour 250 centimètres cubes. Cette solution correspondait à $1AzH^4Cl$ pour $2CH^2O$.

Le dosage acidimétrique, en employant la phtaléine, nous a donné le résultat suivant :

	Trouvé.	Théorie.
Substance (5cc)	0gr,53	
NaOH	9cc,9	
HCl 0/0	68.5	68.2

La quantité de soude nécessaire pour obtenir la neutralité correspond donc exactement à l'acide total du chlorhydrate d'ammoniaque employé, l'ammoniaque ayant une réaction alcaline à la phtaléine, il résulte de cette expérience qu'*il n'y a plus de chlorhydrate d'ammoniaque dans la solution.*

Avec le méthylorange, on obtient :

Substance (5cc)	0gr,53
NaOH	7cc,1
HCl 0/0	49.2

Le virage était très net dans le cas de la phtaléine, il n'en est plus de même dans le cas présent, une addition rapide de 2^{cc},1 (14,5 0/0 HCl) produit la neutralité, mais celle-ci n'est pas persistante; le liquide redevient acide; de même après une nouvelle addition de soude, et ainsi de suite; il est à remarquer également que le retour à l'acidité se fait de plus en plus lentement, le nombre de centimètres cubes à ajouter (7^{cc},1) est donc une limite, laquelle n'est obtenue qu'au bout d'une heure environ, on peut donc déduire de cet essai :

1° *Que la base formée n'est pas de la triméthylènetriamine;* tous les azotes de ce composé étant également basiques devront saturer la totalité de l'acide du sel ammoniacal, or le 1/5 environ de l'acide est mis en liberté;

2° *Que cette base n'est pas l'hexaméthylèneamine*, celle-ci demandant au contraire que les trois quarts de l'acide soient mis en liberté;

3° *Que par saturation graduelle on arrive ainsi à l'hexaméthylèneamine,* l'addition de soude nécessaire pour avoir l'alcalinité persistante au méthylorange correspondant approximativement aux 3/4 de l'acide total.

Cette dernière expérience confirme d'ailleurs l'essai indiqué plus haut en présence de carbonate de chaux; elle montre donc que toutes les fois que l'*on rend alcalin un mélange d'un sel ammoniacal et d'aldéhyde on arrive à l'hexaméthylèneamine*, ce qui était d'ailleurs vraisemblable *a priori.*

Les hypothèses, que nous avons faites de prime abord, nous paraissent vérifiées par les dosages précédents; malgré cela, nous avons cherché à isoler les composés. Pour les produits extrêmes, cela est très facile; l'ammoniaque, l'hexaméthylèneamine se caractérisent très bien; il n'en est pas de même pour la méthylèneammoniaque; cette base paraît impossible à isoler, pour les raisons données plus haut. On ne connaît encore que deux dérivés de cette base, le dérivé nitrosé $(AzO.Az.CH^2)^3$ et le dérivé hydroxylé $(OH.Az.CH^2)^3$, dont nous avons déjà parlé. Quant aux sels, ils ne peuvent être isolés; ils existent cependant, mais, comme nous l'avons dit, sont très instables.

Nous avons fait les chloroplatinates. En ajoutant du chlorure de platine à la liqueur type dont nous nous sommes servi, pour les titrages acidimétriques, on obtient un précipité jaune, très ténu, donnant à l'analyse :

	gr
Substance	0,960
Platine	0,3845
Pt 0/0	40.05

On voit que ce nombre correspond à peu près au chloroplatinate de triméthylènetriamine (1), mais se rapproche plus de celui d'hexaméthylèneamine que de celui d'ammoniaque.

Si, au contraire, nous ajoutons à la solution une quantité de soude correspondant aux 3/4 de l'acide total, le chloroplatinate se rapprochera, par ses propriétés, sa couleur, son analyse, de celui d'hexaméthylèneamine.

Substance	0gr,347
Platine	0,100
Pt 0/0	20.8

Enfin, si au lieu d'ajouter de la soude, nous employons un excès d'acide, nous obtiendrons

Substance	0gr,451
Platine	0,194
Pt 0/0	43.0

Nous avons vu dans l'étude acidimétrique de la liqueur employée que son acidité libre correspondait à 2 centimètres cubes environ de soude et, par conséquent, d'acide chlorhydrique normal, cette quantité d'acide étant nécessaire pour maintenir, dans ces conditions, l'état d'équilibre avec l'aldéhyde formique, cet acide manque donc pour former exactement $[AzH.CH^2.HCl]^3$ et, en échange, une certaine quantité d'aldéhyde est combinée à l'azote secondaire.

Pour vérifier ce fait, nous avons ajouté à 10 centimètres cubes de solution 4 centimètres cubes d'acide normal et, après un contact d'une heure, nous avons fait le chloroplatinate, lequel a donné à l'analyse :

Substance	0gr,5750
Platine	0,2380
Pt 0/0	41.40

Ce chloroplatinate se rapproche donc beaucoup de celui de triméthylènetriamine. Il perd de l'aldéhyde formique au-dessous de 100°, lorsqu'il est humide ; à la calcination, il ne se forme que très peu de charbon, mais il se dégage beaucoup d'aldéhyde formique

(1)

$(AzH^4Cl)^2PtCl^4$	Pt = 43.6 %
$[(CH^2.AzH.HCl)^2PtCl^4]^3$	41.6
$(C^6H^{12}Az^4.HCl)^2PtCl^4$	28.2
$(C^6H^{12}Az^4.HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$	25.8

pure et non mélangée de produits, d'odeur tout à fait spéciale, se formant pendant la calcination des sels d'hexaméthylèneamine et, notamment, du chloroplatinate.

Ces résultats montrent donc que le chlorhydrate d'ammoniaque en solution à 10 0/0 et en présence d'un excès d'aldéhyde formique, demande, pour sa transformation intégrale en sel de triméthylènetriméthylamine, une certaine quantité d'acide chlorhydrique, égale à 1,5 0/0 de la solution, ou au 1/5 de l'acide du chlorhydrate employé. Si cette limite est dépassée, il reste du sel inattaqué, si elle est inférieure, il y a en solution une base renfermant plus d'aldéhyde que la triméthylènetriamine.

2° *Quantités équivalentes d'aldéhyde et de chlorhydrate d'ammoniaque.* — Cette condition peut être réalisée en ajoutant à l'hexaméthylèneamine une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à la totalité de l'ammoniaque.

L'hexaméthylèneamine est naturellement décomposée, mais la dissociation va plus loin que la triméthylènetriamine et il y a du chlorhydrate d'ammoniaque, ainsi que l'indique le dosage à la phtaléine. D'ailleurs, cette dissociation se produit également, même en employant un sel acide, ou un sel neutre d'hexaméthylèneamine.

3° *Excès de chlorhydrate d'ammoniaque.* — Pour ce cas, nous avons fait également une solution à 10 0/0 de sel, contenant à peu près, pour 3 molécules, une d'aldéhyde formique.

Si l'on fait un dosage acidimétrique, on remarque, avec la phtaléine comme indicateur, que, *quel que soit l'excès de sel ammoniac, il y a toujours de l'aldéhyde non combinée*, le nombre obtenu étant une limite, comme dans le cas semblable avec le chlorhydrate de monométhylamine. Ce fait explique la dissociation facile des sels d'hexaméthylèneamine dans l'eau, une certaine portion d'aldéhyde formique tendant toujours à se mettre en liberté.

Avec le méthylorange, on constate la mise en liberté d'acide chlorhydrique ; le nombre final est encore une limite, inférieure de beaucoup, naturellement, à la précédente.

Action a chaud. — Si l'on chauffe un mélange d'aldéhyde formique et de chlorhydrate d'ammoniaque, en proportions quelconques, on observe un dégagement abondant et régulier d'*acide carbonique absolument pur ;* le liquide renferme alors un mélange des chlorhydrates de méthylamines et de leurs bases méthyléniques correspondantes. Si le sel ammoniac est en excès, on obtient le sel de monométhylamine, ne renfermant qu'un peu de celui de trimé-

thylènetriméthyltriamine. Si, au contraire, l'aldéhyde est en excès, on arrive à la triméthylamine.

Le chlorhydrate de monométhylamine pur, chauffé avec de l'aldéhyde formique, se comporte de la même façon.

Cette réaction nous a fourni un procédé excellent de préparation de la mono et de la triméthylamine, sur lequel nous revenons dans un chapitre spécial.

L'aldéhyde formique réagit donc, en présence de l'eau, sur le chlorhydrate de triméthylènetriamine, en donnant de l'acide carbonique et du chlorhydrate de monométhylamine

$$3AzH^4Cl + 3CH^2O = (CH^2.AzH.HCl)^3 + 3H^2O,$$

$$2(CH^2AzH^3.HCl)^3 + 3CH^2O + 3H^2O = 6CH^3.AzH^2HCl + 3CO^2.$$

De même, pour arriver à la diméthylamine

$$3CH^3.AzH^2.HCl + 3CH^2O = (CH^2.Az.CH^3HCl)^3 + 3H^2O,$$

$$2(CH^2.Az.CH^3.HCl)^3 + 3CH^2O + 3H^2O = 6(CH^3)^2AzH.HCl + 3CO^2.$$

La diméthylamine étant une base secondaire, une molécule d'aldéhyde se condensera avec deux molécules de son chlorhydrate

$$2(CH^3)^2.AzH.HCl + CH^2O = \begin{matrix}(CH^3)^2.Az.HCl \\ \quad\quad >CH^2 \\ (CH^3)^2.AzHCl\end{matrix} + H^2O,$$

$$[(CH^3)^2Az.HCl]^2CH^2 + CH^2O + H^2O = (CH^3)^3.Az.HCl + CO^2.$$

Ces transformations sont quantitatives.

VII. — *Action de l'aldéhyde formique sur les autres sels ammoniacaux.*

Sulfate. — En 1887, Plöchl (1) obtint, en chauffant les sels ammoniacaux avec les aldéhydes acétique et propionique, des bases pyridiques, analogues à celles obtenues par Wurtz avec les aldéhydates. Il fit également l'essai avec l'aldéhyde formique qu'il chauffa en grand excès avec une faible quantité de sulfate d'ammoniaque; il arriva ainsi au sulfate de triméthylamine, qu'il caractérisa par l'étude de son chloroplatinate. Il n'obtint pas de base pyridique. Plöchl signala également que lorsque l'on mélange à froid l'aldéhyde et le sel ammoniacal, le liquide devient acide.

Carbonate. — L'action est excessivement curieuse, le liquide devenant acide, comme dans les cas précédents, celui-ci se dégage;

(1) J. Plöchl, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2117.

le milieu étant, de ce fait, constamment neutre, on arrive à l'hexaméthylèneamine.

Cependant, il est bon de faire remarquer que le départ d'acide carbonique est incomplet et que la formation d'hexaméthylèneamine ne paraît pas immédiate.

Cette expérience confirme celle indiquée plus haut, relative à l'action de l'aldéhyde formique sur le sel ammoniac, en présence de carbonate de chaux.

Benzoate. — Dans ce cas, l'acide, étant insoluble, précipite, mais incomplètement; en chauffant, il se forme de la méthylamine.

Azotate et chromate. — Ces sels agissent de la même façon que les autres; à chaud, il se forme également de la monométhylamine.

Cyanure.— Le cyanure d'ammonium donne le méthylèneamidoacétonitrile, mais la formation de ce composé est due plutôt à une réaction de l'aldéhyde sur la base formée; cette réaction est d'ailleurs générale, nous y reviendrons plus loin.

VIII. — *Action de l'aldéhyde formique sur l'aniline et sur son chlorhydrate.*

Baeyer (1), en faisant réagir l'aldéhyde formique sur le benzène, l'aniline, etc., obtint ainsi des dérivés du diphénylméthane.

$$AzH^2-C_6H_4-CH^2-C_6H_4-AzH^2$$

Cette méthode générale permet d'obtenir ainsi toute une série de composés.

La réaction se produisait en présence d'un grand excès d'acide sulfurique, 1 partie de matière pour 100 parties au moins d'acide. L'aldéhyde était introduite sous forme de méthylal.

Plus tard, Tollens (2), en faisant réagir l'aldéhyde formique sur l'aniline, obtint l'anhydroformaldéhyde-aniline, composé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le benzène, et auquel il attribua la formule $C^6H^5Az=CH^2$. Vers la même époque, Pratesi (3) obtint, outre l'anhydroformaldéhydeaniline, le composé intermédiaire

$$\begin{matrix} C^6H^5AzH \\ C^6H^5.AzH \end{matrix}>CH^2$$

(1) Baeyer, *D. ch. G.*, t 6, p. 220.
(2) Tollens, *D. ch. G.*, t. 17, p. 653.
(3) Pratesi, *Gazz. chim. ital.*, t. 14, p. 351.

et proposa pour le composé déjà décrit par Tollens la formule

$$C^6H^5 < \begin{matrix} Az\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{-}Az \end{matrix} > C^6H^5.$$

Enfin, Plöchl et Miller (4) en déterminèrent à nouveau le poids moléculaire et lui donnèrent la formule $[C^6H^5AzCH^2]^3$, sans faire aucune hypothèse sur sa constitution.

Pensant rattacher ce produit aux bases méthyléniques de la série grasse, nous en avons déterminé à nouveau le poids moléculaire, par la méthode de Raoult. Nous nous sommes servis, à cet effet, de la base purifiée, par cristallisation dans l'alcool et le benzène, ce dernier laissant une poudre insoluble, formée vraisemblablement d'un polymère supérieur. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	I.	II.
Poids de la substance	2gr,255	2gr,64
Poids du benzène	101gr,43	62gr,72
Température de congélation (avant)	5°,15	5°,15
Température de congélation (après)	4°,80	4°,49
Poids moléculaire	311	312
Théorie pour $C^{21}H^{21}Az^3$	315	

La triphényltriméthylènetriamine est décomposée par les acides, comme les autres bases méthyléniques de la série grasse, mais elle donne aussi des sels ; le chlorhydrate s'obtient en saturant de gaz chlorhydrique sec une solution benzénique de la base.

C'est évidemment ce chlorhydrate qui se forme lorsque l'on traite par l'aldéhyde formique une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline ; le liquide ne tarde pas à se prendre en une masse gélatineuse, impossible à essorer.

La base libre, en solution dans le benzène, étant additionnée d'un iodure alcoolique, donne un précipité d'iodométhylate correspondant, ses propriétés la rapprochent donc des bases méthyléniques obtenues au moyen des amines primaires de la série grasse. C'est une base tertiaire, donnant des sels, se décomposant par les acides et se combinant aux iodures alcooliques. Soumis à l'oxydation, ces bases donnent toutes des carbylamines en se dépolymérisant.

IX. — *Relation entre les bases méthyléniques et la série de l'acide isocyanurique.*

Les bases méthyléniques répondent donc, ainsi qu'on vient de le voir d'après la détermination du poids moléculaire de ces bases

(4) Miller et Plöchl, *D. ch. G.*, t. 25, p. 2020.

elles-mêmes, à la formule triple. Nous avons pensé que l'aldéhyde formique agissait sur ces bases d'une façon différente de celle admise jusqu'ici, et nous proposons de rattacher la constitution de ces composés à une chaine hexagonale rapportée à la formule de la triméthylènetriamine, qui serait ainsi une hexahydrotriazine

```
       AzH
CH²/      \CH²
   |       |
HAz\      /AzH
       CH²
```

On a d'ailleurs proposé une formule analogue pour deux dérivés de ce composé, le trioximidométhylène et la trinitrosotriméthylènetriamine, auxquels R. Schöll et F. Mayer (*loc. cit.*) ont attribué, à la suite de la détermination de leur poids moléculaire, les formules de constitution suivantes :

```
         Az-OH                        Az-AzO
   CH²/        \CH²             CH²/        \CH²
      |         |                  |         |
OHAz \         /AzOH     AzO-Az \          /Az-AzO
          CH²                          CH²
```

D'après cette hypothèse, les bases dérivées des amines grasses primaires et de l'aniline, en leur admettant une formule triple de celle proposée, en général, seraient :

```
          Az-CH³                          Az-CH²-CH³
     CH²/        \CH²                CH²/          \CH²
        |         |                     |           |
CH³.Az \         /Az.CH³   CH³.CH²Az \            /AzCH².CH³   ...
           CH²                              CH²

                     Az-C⁶H⁵
                CH²/        \CH²
                   |         |
          C⁶H⁵-Az \         /Az-C⁶H⁵
                      CH²
```

La triméthylènetriamine est une base secondaire ; elle donne un dérivé nitrosé que l'on peut obtenir en faisant réagir l'acide nitreux sur l'hexaméthylènetétramine, et que nous avons préparée également par l'action de l'acide nitreux sur le mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'aldéhyde formique.

Les autres bases, au contraire, sont des bases tertiaires ; elles se combinent aux iodures alcooliques ; elles ne donnent pas de nitrosé, ainsi que nous l'avons vérifié en faisant agir l'acide nitreux

sur un mélange de chlorhydrate de monométhylamine et d'aldéhyde formique. Le chlorhydrate d'hydroxylamine, traité de la même façon, ne donne rien, naturellement.

L'aldéhyde formique n'a plus d'action sur toutes ces bases tertiaires; au contraire, elle réagit sur le triméthylènetriamine qui est secondaire, et on arrive ainsi à l'hexaméthylènetétramine en passant par une série de bases intermédiaires :

```
    Az-CH²R            Az-CH²-Az=CH²              Az
   /      \            /      \                 /  |  \
CH²      CH²        CH²      CH²             CH²  CH²  CH²
 |        |          |        |               |    |    |
Az       Az         Az       Az              Az   Az   Az
 ||       ||          \      /                ||   ||   ||
CH²      CH²            CH²                  CH²  CH²  CH²
```

Signalons également parmi ces bases la pentaméthylènetétramine, base deux fois secondaire et deux fois tertiaire, que la théorie prévoit et dont on a obtenu le dérivé nitrosé comme première action de l'acide nitreux sur l'hexaméthylènetétramine, dérivé que nous avons obtenu également au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'aldéhyde formique :

```
   /CH²-AzH-CH²\              /CH²-AzAzO-CH²\
Az ----- CH² ----- Az,     Az ------ CH² ------ Az.
   \CH²-AzH-CH²/              \CH²-AzAzO-CH²/
```

Le noyau central duquel dérivent toutes ces bases a déjà été proposé pour la mélamine et l'acide isocyanurique :

```
       Az-AzH                AzH                 Az-CH³
   CH²/      \CH²        CO/     \CO          CO/      \CO
AzHAz\       /AzAzH    HAz\      /AzH   CH³.Az\        /Az.CH³
       CH²                   CO                   CO
    Mélamine.        Acide isocyanurique.   Isocyanurate de méthyle.
```

Certains procédés de préparation de ces corps sont d'ailleurs voisins de ceux qui nous occupent; la mélamine et l'acide isocyanurique, notamment, se trouvant dans les produits de l'action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de carbone.

Il importe de remarquer que le groupe AzH placé entre deux CH^2 est basique, et qu'il est, au contraire, acide entre deux CO, ce qui est d'ailleurs la règle.

Un grand nombre de réactions sont communes; mais, en géné-

ral, si on cherche à réduire, à oxyder ou traiter par les acides, etc., on brise la molécule en arrivant aux composés plus simples ; ainsi le trioximidométhylène donne de l'acide cyanhydrique par déshydration, de la méthylamine par réduction ; l'isocyanurate de méthyle donne également de la méthylamine par réduction ; la triméthylènetriamine, par action de l'aldéhyde formique, fournit également cette même base, ainsi que nous l'avons indiqué.

Signalons également l'action intéressante des oxydants ; nous avions pensé pouvoir facilement, sous leur influence, passer de la triméthyl- et de la triphényltriméthylènetriamine aux cyanurates de méthyle et de phényle ; les agents acides ne pouvant convenir, nous avons eu recours à une solution neutre de permanganate au 1/100ᵉ. La réduction est immédiate à froid pour les composés solubles et demande un peu de temps pour les insolubles ; ici encore la molécule est détruite et l'on obtient en abondance de la méthyle et de la phénylcarbylamine, facilement remarquables à leur odeur repoussante.

Cette oxydation se fait d'ailleurs à l'air libre ; la triphényltriméthylènetriamine étant abandonnée en poudre dans un flacon débouché, ne tarde pas à émettre une forte odeur de phénylcarbylamine :

$$(C^6H^5Az.CH^2)^3 + 3O = 3H^2O + 3C^6H^5Az{=}C.$$

Nous ferons remarquer également que la décomposition du chromate d'hexaméthylenamine par la chaleur donne des quantités notables de carbylamine.

L'action de l'acide cyanhydrique sur ces bases est également curieuse, le groupement CAz se fixant sur CH^2 pour donner un nitrile ; ici encore il y a destruction de la molécule :

$$(C^6H^5Az.CH^2)^3 + 3HCAz = 3C^6H^5.AzH.CH^2.CAz.$$

Si, à un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'aldéhyde formique, on ajoute une solution de cyanure de potassium, on obtient alors le nitrile amidoacétique $CAz.CH^2.AzH^2$, lequel, sous l'influence d'un excès d'aldéhyde, donne le dérivé méthylénique $CAz.CH^2.Az{=}CH^2$; ce composé paraît répondre à la formule simple indiquée par MM. Jay et Curtius *(loc. cit.)* ; il nous a d'ailleurs été impossible de déterminer son poids moléculaire, à cause de son insolubilité presque absolue dans le benzène.

X. — *Conclusions.*

Aux faits déjà connus concernant l'action de l'aldéhyde formique sur les bases primaires et secondaires, nous ajoutons qu'elle se

combine également aux sels de ces bases en donnant les sels de bases méthyléniques correspondantes ; lorsque, par suite de cette réaction, tout ou partie de l'azote perd sa basicité, l'acide correspondant est mis en liberté (cas des sels d'hydroxylamine et des sels ammoniacaux).

A chaud, l'aldéhyde formique, réagissant sur les composés ainsi formés, donne de l'acide carbonique et le sel d'une base d'ordre différent, secondaire si la base primitive était primaire, tertiaire si elle était secondaire. Nous continuons cette étude sur les autres bases de la série grasse ; le chlorhydrate d'éthylamine, par exemple, devra nous fournir de la méthyléthylamine, puis de la diméthyléthylamine, en passant par les sels des bases éthyléniques intermédiaires. Nous avons essayé également ces réactions dans la série aromatique, mais les résultats ont été jusqu'ici peu encourageants.

Les formules que nous proposons pour les composés résultant de l'action de l'aldéhyde formique sur les bases primaires confirment, ainsi que nous le disions au début, notre manière de voir relativement au passage de la triméthylènetriamine à l'hexaméthylèneamine et viennent apporter un nouvel appui à la formule que nous avons proposée pour cette dernière base (1). Le caractère principal de cette formule est de présenter un atome d'azote absolument distinct des trois autres, mettant bien en évidence la monobasicité et la fonction amine tertiaire de l'hexaméthylèneamine. Ce caractère avait d'ailleurs été parfaitement bien indiqué par Boutlerow dans sa formule, dont la nôtre n'est qu'une modification.

Dans un autre ordre d'idées, nous avons étudié les propriétés antiseptiques de l'aldéhyde formique gazeuse. Le pouvoir bactéricide de la solution a été indiqué par Lœw, en 1888. Nous avons entrepris ce travail sur les conseils de M. le Dr Miquel ; les expériences de laboratoire, faites sous des cloches de grandes capacités, nous ont montré qu'à l'état gazeux et à dose infinitésimale, l'aldéhyde formique produite par la combustion incomplète de l'alcool méthylique, détruit rapidement les bactéries et leurs spores ; la bactéridie charbonneuse notamment s'est montrée très sensible à son action. Les essais dans des salles de grande capacité, quoique nous ayant donné de moins bons résultats, nous font espérer que l'aldéhyde formique gazeuse pourra être utilisée comme agent puissant de désinfection dont l'emploi sera très pratique.

Les travaux que nous avons entrepris à ce sujet, et dont l'étude

(1) Cambier et Brochet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **13**, p. 99.

n'entre pas dans le cadre du *Bulletin*, ont été déjà publiés en partie, ainsi que la description des appareils que nous avons employés pour la préparation du mélange gazeux (1).

(École de physique et de chimie industrielles.)

N° 74. — Sur le parabichlorure de benzène hexachloré; par M. Ét. BARRAL.

Le pentachlorure de phosphore transforme l'hexachlorophénol-α en un nouveau chlorure de carbone $C^6Cl^6.Cl^2_{(1.4)}$, dont la formation a une très grande importance au point de vue théorique. Non seulement il est le premier produit chloré d'addition du benzène hexachloré; mais, il permet d'établir définitivement et à la fois, la constitution de l'hexachlorophénol-α et celle de la quinone.

Le parabichlorure de benzène hexachloré se transformant par oxydation en quinone tétrachlorée, j'ai pensé qu'il était possible de remplacer les deux atomes d'oxygène de la quinone tétrachlorée par deux de Cl^2, malgré l'expérience de M. Graebe, dans laquelle il n'avait obtenu que du chlorure de Julin, en chauffant le chloranile avec du perchlorure de phosphore à 180°.

D'autre part, la décomposition de ce chlorure de carbone en chlore et benzène hexachloré, à 204°, quand il est seul, bien au-dessous de cette température en présence du pentachlorure de phosphore, m'a montré qu'il était indispensable de chauffer le mélange à une température inférieure à 170°.

La transformation du chloranile en C^6Cl^8 s'effectue un peu plus difficilement, le produit n'étant fusible qu'à une température élevée; néanmoins, j'ai obtenu le même chlorure de carbone, qui a été identifié par sa composition et ses propriétés.

I. Préparation. — 1° *Par l'hexachlorophénol.* — Dans un ballon à long col, on chauffe, pendant quarante-huit heures environ, au bain d'huile à 130-135°, 300 grammes d'hexachlorophénol et 215 grammes de pentachlorure de phosphore, en ayant soin d'agiter de temps en temps pour faire retomber le sublimé.

La réaction terminée, le liquide jaune est versé dans une capsule où il se solidifie en devenant blanc jaunâtre. Après refroidissement, la masse solide est concassée, puis projetée dans beaucoup d'eau froide ou elle se délite en dégageant beaucoup de chaleur,

(1) Cambier et Brochet, *Annales de micrographie*, t. 6, p. 539, et t. 7, p. 89; *Revue d'hygiène et de police sanitaire*, t. 17, p. 120.

lentement à froid, plus rapidement au-dessus de 40-50°, augmente de volume et devient complètement blanche.

La substance est lavée plusieurs fois à l'eau chaude, puis avec une solution de soude, à 10 0/0, afin de dissoudre du *phosphate de pentachlorophénol* formé dans la réaction.

Ce *phosphate de pentachlorophénol* se précipite, sous forme de petits cristaux nacrés, chatoyants, par refroidissement d'une solution aqueuse, ou bien à l'état amorphe par addition d'acide chlorhydrique à la solution dans la soude. On peut le faire cristalliser par évaporation d'une dissolution dans un mélange d'éther et de benzène, et l'obtenir sous forme de cristaux incolores translucides, imbriqués les uns sur les autres, fusibles à 224°, de composition $C^6Cl^5O.PO(OH)^2,H^2O$.

Après le traitement par la soude, destiné à séparer la plus grande partie du phosphate, le produit insoluble est lavé à l'eau, desséché, puis traité à froid par le benzène ; la dissolution abandonne par évaporation lente un mélange de longues aiguilles de chlorure de Julin et de gros prismes de bichlorure de benzène hexachloré. Il est nécessaire de séparer à la main ces deux sortes de cristaux, car ils sont à peu près également solubles dans les divers dissolvants.

Deux ou trois cristallisations lentes, suivies de la séparation mécanique du chlorure de Julin, permettront d'obtenir de beaux prismes incolores et chimiquement purs.

Les cristaux purs sont pulvérisés (ils s'électrisent très fortement); la poudre desséchée fond à 159-160° et contient :

	Trouvé.				Calculé pour C^6Cl^8.
	I.	II.	III.	IV.	
Carbone	20.08	20.29	»	»	20.22
Hydrogène	0.19	0.15	»	»	0.00
Chlore	»	»	79.95	79.81	79.78

Le poids moléculaire a été déterminé dans le benzène :

$$M = 49 \frac{1,9637 \times 100}{30,6062 \times 0,92} = 342.$$

Calculé pour C^6Cl^8 : 356.

Cette méthode m'a permis d'obtenir un produit pur, tout en évitant une trop grande décomposition du parabichlorure de benzène hexachloré en chlorure de Julin.

Cette décomposition, presque totale au-dessus de 170°, diminue

rapidement avec la température ; il serait donc indiqué de chauffer aussi peu que possible, si la durée de l'opération n'était par cela même augmentée, dans la proportion d'un jour pour la température de 160° et à dix jours pour 110-115°. Mais, si la décomposition de C^6Cl^8 par le pentachlorure de phosphore diminue rapidement avec la température, elle est aussi fonction de la durée du contact; il n'est donc pas avantageux de trop abaisser la température de la réaction.

2° *Par la quinone tétrachlorée.* — Un mélange de 30 grammes de quinone tétrachlorée pure et de 52 grammes de pentachlorure de phosphore, a été chauffée au bain d'huile à 135-140° dans un ballon à long col. Au commencement, le chloranile ne parait pas subir d'altération ; ce n'est qu'après cinq à six heures qu'on aperçoit un commencement de dissolution; celle-ci s'accentue de plus en plus et devient totale après douze à quinze heures; mais il faut encore chauffer pendant trois jours, pour que la réaction soit achevée.

En versant quelques grammes de trichlorure de phosphore dans le mélange, on accélère beaucoup la liquéfaction et la transformation du chloranile, qui est complète après vingt-quatre à trente heures.

La réaction terminée, le produit est traité comme dans la préparation précédente au moyen de l'hexachlorophénol. Il se forme aussi du phosphate de pentachlorophénol.

Les cristaux obtenus fondent à 159-160° et donnent à l'analyse :

	Trouvé.		Calculé pour C^6Cl^8 :
	I.	II.	
Carbone...........	20.18	»	20.22
Chlore.............	»	79.82	79.78

Les propriétés physiques et chimiques sont les mêmes que celles du parabichlorure de benzène hexachloré, obtenu au moyen de l'hexachlorophénol.

II. Propriétés physiques: — Le parabichlorure de benzène hexachloré fond à 159-160°, en donnant un léger sublimé. En le maintenant fondu à une température inférieure à 200°, il se sublime lentement et sans décomposition; il se forme, au-dessus de la partie chauffée, des cristaux blancs, aplatis, en forme de feuilles de fougère.

Sa densité est de 2,0618 à 18°.

Complètement insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'éther anhydre, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de

carbone, surtout à chaud, moins bien à froid; il est assez soluble dans l'alcool absolu et la ligroïne bouillants, peu à la température ordinaire; sa solubilité dans l'éther de pétrole et dans l'acide acétique cristallisable est assez faible.

Par évaporation lente d'une dissolution saturée à froid à la température du laboratoire, on l'obtient sous forme de gros prismes incolores tricliniques, ou lames, presque carrées, entourées d'un biseau sur leurs quatre côtés. Une solution dans la ligroïne, saturée à l'ébullition, abandonne par refroidissement des prismes allongés.

III. Propriétés chimiques. — *Chaleur.* — Le parabichlorure de benzène hexachloré se décompose, dès 204°, en chlore et chlorure de Julin :

$$C^6Cl^8 = Cl^2 + C^6Cl^6.$$

Réducteurs. — L'étain et l'acide chlorhydrique, le zinc et l'acide chlorhydrique, sont sans action, aussi bien à l'ébullition qu'à la température ordinaire, même après plusieurs jours de contact.

L'amalgame de sodium donne, après plusieurs jours de contact, une très petite quantité de chlorure de Julin :

$$C^6Cl^8 + H^2 = 2HCl + C^6Cl^6.$$

Chlorurants. — Le chlore n'a aucune action sur le parabichlorure de benzène hexachloré, même au soleil et en présence de l'iode; mais, en faisant passer un courant de chlore dans une solution de C^6Cl^8 et de *pentachlorure d'antimoine* dans le tétrachlorure de carbone, il y a réduction et formation de chlorure de Julin :

$$C^6Cl^8 = C^6Cl^6 + Cl^2.$$

Acide azotique fumant. — Le parabichlorure de benzène hexachloré se dissout, vers 30-35°, dans environ huit à dix fois son poids d'acide azotique fumant; en élevant peu à peu la température, il se produit une action assez énergique à 50-60°, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes contenant du chlore, et on voit se former des paillettes jaune d'or de chloranile. Celui-ci, séparé du liquide, lavé et desséché, fond en tube fermé à 288-290° en un liquide jaune d'or et contient 57,92 0/0 de chlore (Théorie pour $C^6Cl^4O^2$: 57,72 0/0).

L'acide azotique a donc oxydé le parabichlorure de benzène hexachloré, qui a été transformé en quinone tétrachlorée :

$$C^6Cl^8 + O^2 = C^6Cl^4O^2 + 2Cl^2.$$

Acide pyrosulfurique. — En mélangeant du C^6Cl^8 très finement

pulvérisé avec de l'acide sulfurique fumant, on voit immédiatement se produire une magnifique coloration rouge pourpre très intense, et la substance se dissout peu à peu à la température ordinaire.

Après quelques heures de contact, il commence à se dégager de l'acide chlorhydrique, puis du chlore au bout de vingt-quatre heures. Le liquide se décolore quand on le verse goutte à goutte dans de l'eau, il se produit un précipité jaune d'où je sépare du chlorure de Julin et du chloranile.

Le parabichlorure de benzène hexachloré a donc été transformé en benzène hexachloré et quinone tétrachlorée ; comme il s'est dégagé du chlore et de l'acide chlorhydrique, celui-ci ne peut provenir que de l'acide sulfurique SO^4H^2. On peut donc, en faisant abstraction des produits secondaires qui ont pu se former par l'action du chlore ou de l'anhydride sulfurique, admettre que la décomposition s'est effectuée par l'eau :

$$2C^6Cl^8 + 2H^2O = C^6Cl^6 + C^6Cl^4O^2 + 4HCl + Cl^2.$$

Essais de synthèse au moyen du chlorure d'aluminium. — Je n'ai réussi qu'à réduire le parabichlorure de benzène hexachloré en chlorure de Julin, sans produire de combinaison.

Potasse caustique. — La solution aqueuse de potasse caustique ne réagit pas sur C^6Cl^8, même après plusieurs heures d'ébullition; mais, en le faisant bouillir au réfrigérant ascendant avec une solution concentrée de potasse dans l'alcool absolu on obtient du chlorure de Julin.

En résumé, le parabichlorure de benzène hexachloré, assez stable avec certains réactifs, perd facilement du chlore, comme la plupart des produits d'addition, pour se transformer en benzène hexachloré. Cette décomposition s'effectue même quand on cherche à le chlorurer en présence du pentachlorure d'antimoine.

L'acide azotique et l'acide sulfurique l'oxydent et le transforment en quinone tétrachlorée :

IV. *Constitution.* — La décomposition du chlorure de carbone C^6Cl^8, par la chaleur ou la plupart des réactifs, en benzène hexachloré et chlore

$$C^6Cl^8 = C^6Cl^6 + Cl^2.$$

montre qu'il est un produit d'addition du benzène hexachloré, dans lequel la position des deux Cl est donnée par :

1° Sa transformation en quinone tétrachlorée sous l'influence des oxydants ;

2° Sa préparation au moyen de la quinone tétrachlorée et du pentachlorure de phosphore.

Les deux atomes d'oxygène de la quinone tétrachlorée étant placés dans la position 1-4 ou para, on en déduit qu'il a la constitution suivante :

$C{=}Cl^2$
ClC   CCl
ClC   CCl
$C{=}Cl^2$

Parabichlorure de benzène hexachloré,
ou bichlorure$_{(1.4)}$ d'hexachloro-cyclo-hexadiène.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale et pharmaceutique à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 75. — Constitution de l'hexachlorophénol α et de la quinone ; par M. Et. BARRAL.

D'une part, la transformation de l'hexachlorophénol et de la quinone tétrachlorée en parabichlorure de benzène hexachlorée ; d'autre part, la formation de la quinone tétrachlorée par oxydation de l'hexachlorophénol aussi bien que du parabichlorure de benzène hexachloré, montrent les relations très étroites qui relient ces trois corps : l'hexachlorophénol α (chlorure de pentachloro-cyclo-hexadièneo-ne$_{(1.4)}$) est le premier chlorure cétolique de la quinone tétrachlorée (tétrachloro-cyclo-hexadiène-dione$_{(1.4)}$), tandis que le parabichlorure de benzène hexachloré (bichlorure$_{(1.4)}$ d'hexachloro-cyclo-hexadiène) en est le second :

Quinone tétachlorée.	Hexachlorophénol α.	Parabichlorure de benzène hexachloré.
C=O	C=O	$C{=}Cl^2$
ClC CCl	ClC CCl	ClC CCl
ClC CCl	ClC CCl	ClC CCl
C=O	$C{=}Cl^2$	$C{=}Cl^2$

Toutefois, les deux premières formules de constitution méritent d'être discutées.

I. *Hexachlorophénol* α. — On peut faire deux hypothèses sur la constitution de l'hexachlorophénol α, et le considérer soit comme un produit d'addition d'une acétone chlorée :

C=O
ClC   CCl
ClC   CCl
$C{=}Cl^2$

Soit comme un dérivé hypochloreux du benzène hexachloré :

```
        C-O-Cl
   ClC⁄    ╲CCl
   ClC╲    ⁄CCl
         CCl
```

Cette seconde hypothèse avait été admise par Langer, par Bénédikt et Schmidt. M. Hugonnenq, dans son travail sur les anisols chlorés, s'est borné à reproduire cette formule, non sans penser qu'elle était inexacte et que ce corps devait être considéré comme une quinone ou un dérivé acétonique surchloré d'une nature particulière.

En faveur de la seconde hypothèse, on peut bien invoquer la formation du pentachlorophénol sous l'influence des alcalis, le dégagement de chlore par la chaleur, l'absence de combinaison avec le bisulfite de soude et l'hydroxylamine; mais ces réactions peuvent s'expliquer avec les deux hypothèses, tandis que la transformation en parabichlorure de benzène hexachloré par le pentachlorure de phosphore ne peut se comprendre que dans la première hypothèse. Voici, du reste, quelles sont les principales raisons en faveur de la constitution cétonique :

1° Sous l'influence du pentachlorure de phosphore, l'oxygène des acétones est remplacé par Cl^2. Cette réaction m'a donné le corps $C^6Cl^6.Cl^2_{(1.4)}$, tandis que dans la seconde hypothèse, il se serait formé du benzène hexachloré;

2° Bénédikt et Schmidt ont obtenu, par chloruration du pentachlorophénol en suspension dans l'acide chlorhydrique, un autre hexachlorophénol C^6Cl^6O, fusible à 46°, donnant du chlore par la chaleur. Or, d'après la seconde hypothèse, on ne peut avoir qu'un seul corps C^6Cl^6O, tandis que la première montre la possibilité d'obtenir deux isomères à doubles liaisons normales :

```
        C=O                    C=O
   ClC⁄    ╲CCl           ClC⁄    ╲C=Cl²
   ClC╲    ⁄CCl           ClC╲    ⁄CCl
        C=Cl²                  CCl
```

3° S'il avait la constitution d'un dérivé hypochloreux, il ne présenterait pas cette stabilité vis-à-vis un grand nombre de réactifs, par exemple avec la potasse qui ne le décompose pas à froid. Au contraire, ce corps bien défini, parfaitement cristallisé, se rapproche des quinones chlorées par son aspect, sa couleur, sa transformation

facile en quinone tétrachlorée, sa stabilité à la température ordinaire;

4° Les bisulfites alcalins n'étant pas solubles dans les dissolvants de l'hexachlorophénol, il y a beaucoup de raisons pour qu'il ne se produise pas de combinaison cristallisée;

5° L'hexachlorophénol ne contenant pas d'hydrogène et se comportant avec la phénylhydrazine comme une source de chlore, ne peut donner une hydrazone correspondante;

6° La décomposition par la chaleur en chlore et perchlorodioxydiphénylène ne s'effectue qu'à 210°, et s'explique très bien avec la formule acétonique sans changement des doubles liaisons :

$$\begin{array}{c} C{=}O \\ ClC \quad CCl \\ ClC \quad CCl \\ C{=}Cl^2 \end{array} + \begin{array}{c} C{=}O \\ ClC \quad CCl \\ ClC \quad CCl \\ C{=}Cl^2 \end{array} = 2Cl^2 + \begin{array}{cc} C{=}O & C{=}O \\ ClC \quad CCl & ClC \quad CCl \\ ClC \quad CCl & ClC \quad CCl \\ C & C \end{array}$$

Soit avec un changement de doubles liaisons :

$$\begin{array}{c} C{=}O \\ ClC \quad CCl \\ ClC \quad CCl \\ C{=}Cl^2 \end{array} + \begin{array}{c} C{=}Cl^2 \\ ClC \quad CCl \\ ClC \quad CCl \\ C{=}O \end{array} = 2Cl^2 + \begin{array}{cc} C\text{———}O & \text{———}C \\ ClC \quad CCl & ClC \quad CCl \\ ClC \quad CCl & ClC \quad CCl \\ C\text{———}O & \text{———}C \end{array}$$

7° La transformation en pentachlorophénate par les alcalis, réaction qui ne s'opère pas à froid, se conçoit très bien avec un changement de liaisons.

Il en est de même de la formation du pentachlorophénol aux dépens de l'hexachlorophénol, sous l'influence des réducteurs, réaction analogue à la transformation de la quinone en hydroquinone;

8° La production très facile de la quinone tétrachlorée, par oxydation de l'hexachlorophénol au moyen de l'acide azotique à température ordinaire, ou par l'eau à 100° :

$$C^6Cl^6O + H^2O = C^6Cl^4O^2 + 2HCl$$

ne peut s'expliquer que par la constitution acétonique.

II. *Quinone tétrachlorée et quinone.* — Parmi les nombreuses formules de constitution, qui ont été proposées successivement pour expliquer les propriétés de la quinone en particulier et des quinones en général, deux seulement sont discutées par les chimistes, celle de M. Graebe et celle de M. Fittig.

A la suite de ses remarquables travaux sur les quinones, M. Graebe était arrivé à cette conclusion, que dans la formule

de constitution de la quinone, chaque atome d'oxygène reste uni au carbone par une atomicité et que les atomicités libres des deux atomes d'oxygène se satisfont mutuellement :

```
     C————O
HC//\CH   |
HC\\/CH   |
     C————O
```

A l'appui de cette théorie, il faisait valoir comme principal argument, l'action à 180-200° du pentachlorure de phosphore sur la quinone tétrachlorée, qui lui avait donné seulement du benzène hexachloré, tandis que si la quinone est une dicétone, ayant la constitution donnée par M. Fittig :

```
    C=O
HC/ \CH
HC\ /CH
    C=O
```

A chaque atome d'oxygène auraient dû se substituer deux atomes de chlore, pour donner le chlorure de carbone :

$$C^6Cl^8 \quad \text{ou} \quad C^6Cl^6.Cl^2_{(1.4)}.$$

La préparation de ce corps, au moyen de la quinone tétrachlorée et du pentachlorure de phosphore, devient donc, d'après M. Graebe lui-même, une preuve décisive en faveur de la constitution dicétonique de la quinone tétrachlorée et par suite de la quinone.

Si le parabichlorure de benzène hexachloré n'a pas été obtenu par M. Graebe, c'est que ce chlorure de carbone, produit d'addition du benzène hexachloré, décomposable dès 204° en C^6Cl^6 et Cl^2, se scinde de la même façon à une température inférieure en présence du pentachlorure de phosphore. Cette décomposition paradoxale en présence d'un chlorurant énergique se produit aussi à une température bien plus basse, à 50-60°, par le chlore en présence du pentachlorure d'antimoine.

Du reste, M. Graebe (1), dans un mémoire où il discute les travaux de M. Nef (2) sur les dérivés bromés de la quinone, et dont il n'accepte pas toutes les conclusions, reconnaît que dans un grand nombre de cas, la théorie de M. Fittig explique beaucoup

(1) *Ann. Chem. Liebig;* 1891, p. 263.
(2) *American Chem. Journ.*; 1890, p. 12; 1891, p. 13.

mieux un certain nombre de réactions, telles que les qualités fortement oxydantes de la quinone et du chloranile ; mais qu'il subsiste encore un doute pouvant être dissipé seulement par des réactions chimiques absolument probantes.

En obtenant le parabichlorure de benzène hexachloré, par la quinone tétrachlorée et le perchlorure de phosphore, j'ai donc démontré définitivement que la formule de M. Fittig donne la constitution de la quinone, et que celle-ci est une dicétone, peut être d'une espèce particulière.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 76. — Sur les propriétés basiques des rosanilines et de leurs dérivés sulfonés. Réponse à M. Prud'homme; par M. A. ROSENSTIEHL.

Dans ma note sur la « Comparaison entre les composés colorés et les composés incolores du méthane deux ou trois fois phénylé » (qui a paru dans ce *Bulletin* il y a un an), j'ai dû m'occuper des fuchsines sulfonées, pour montrer qu'elles obéissent aussi à la règle de la *dissymétrie de fonctions*, telle que je l'ai définie dans cette note (1).

J'ai montré que, vis-à-vis des acides et des bases, les fuchsines sulfonées se comportent comme les fuchsines non sulfonées ; que le réactif qui décolore l'une décolore l'autre ; et, dans un travail plus étendu (2), j'ai représenté par des formules la manière dont, selon moi, on pouvait interpréter l'action des acides et des bases sur ces deux classes parallèles de matières colorantes.

Ces formules ont motivé des critiques de la part de M. Prud'homme (3) sur lesquelles l'auteur d'ailleurs est revenu dans une note plus récente, et, à la suite d'intéressantes expériences, il adopte mes formules. Mais il trouve insuffisante la manière dont j'ai caractérisé antérieurement les fonctions basiques des rosanilines et propose de considérer les fuchsines comme des sels.

Étant ainsi de nouveau mis en cause, je demande la permission : 1° de m'expliquer sur les formules que j'ai attribuées à la fuchsine acide et à la rosaniline sulfonée ; 2° de montrer que, dans mes publications antérieures, j'ai dit des fonctions basiques des rosanilines

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **9**, p. 213.
(2) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, t. **64**, p. 196.
(3) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, t. **64**, p. 400; *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **11**, p. 1189.

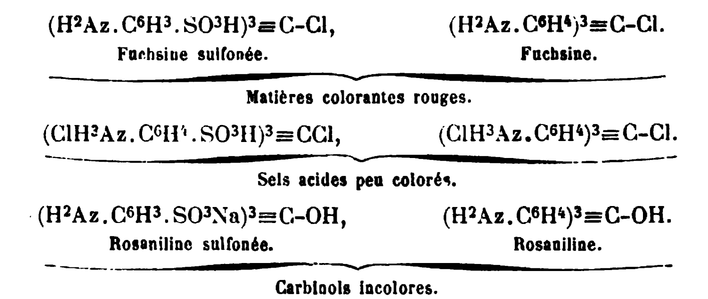
ce qu'il y avait logiquement à en dire, et 3° enfin d'examiner la question de savoir s'il faut considérer les fuchsines comme des éthers ou des sels. Je ferai de cette dernière question le sujet d'une note distincte.

1° *Les fonctions basiques des rosanilines sulfonées.*

Voici ce que j'en ai dit, dans le résumé qui a paru dans ce *Bulletin :* « Un excès d'acide ou de base décolore la matière, qu'elle soit ou non sulfonée ; ce qui prouve que le radical SO^3H, quand il se trouve substitué à un atome d'hydrogène du phényle amidé, n'altère nullement les fonctions basiques de AzH^2, situé en para vis-à-vis du carbone méthanique » (1).

C'est-à-dire que la rosaniline sulfonée est une base aussi puissante que la rosaniline non sulfonée ; et il n'y a pas lieu de s'en étonner, car au moment où la première fonctionne comme base, le groupe SO^3H est saturé. Il a perdu, sous la forme de SO^3Na, ses propriétés acides et ne peut plus contrarier les fonctions alcalines du carbinol amidé (2).

Voici d'ailleurs les formules (3) auxquelles j'ai fait allusion ; je mets en regard celles qui représentent la fuchsine la plus simple et son dérivé sulfoné :



Pour éviter tout malentendu, je tiens à dire que les formules des produits sulfonés ne sont pas le résultat d'un travail analytique. J'ai admis, *à priori,* que les trois groupes phényliques contiennent (SO^3H), ce qui n'est pas prouvé. J'ai d'ailleurs signalé la lacune qui existe sous ce rapport dans la littérature chimique (*Soc. ind. de Mulhouse,* t. **64**, p. 408). Je n'ai voulu, en les écrivant, que préciser comment je comprenais l'analogie de l'action d'un excès

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **13**, p. 218.
(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **33**, p. 342 et 426 ; 1880.
(3) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **11**, p. 216.

d'acide ou des alcalis sur ces matières colorantes. Les récentes expériences de M. Prud'homme, non seulement confirment cette analogie, mais élargissent nos idées sur ce point, en montrant que même vis-à-vis de l'acide carbonique, la basicité de la rosaniline se retrouve sans affaiblissement dans son dérivé sulfoné.

Si mes formules sont d'accord avec les expériences de l'auteur, c'est qu'elles étaient d'avance d'accord avec elles ; en effet, elles ont été établies avec l'unique préoccupation de traduire ce parallélisme parfait de l'action des acides et des bases sur les rosanilines et sur leurs dérivés sulfonés.

2° *Sur les fonctions chimiques des rosanilines.*

Dans sa note la plus récente (1), voici ce que dit M. Prud'homme à ce sujet :

« Les propriétés fortement basiques de la rosaniline (ou de son dérivé sulfoné) autoriseraient peut-être à considérer le triamidotriphénylcarbinol comme une fonction *chimique spéciale*, celle de base organique hydratée, agissant à la manière de NaOH et présentant des réactions parallèles. La fonction basique proviendrait de l'introduction des groupes AzH^2 dans le groupement $C\equiv(C^6H^5)^3$, qui deviendrait électropositif. »

C'est presque textuellement ce que j'ai écrit sur ce sujet il y a quinze ans, ainsi que le prouvent les passages suivants :

« Dans ces métamorphoses (2), le groupe $[(AzH^2)C^6H^4]^3\equiv C$- reste invariable, et, pour abréger les écritures, on peut le remplacer par un symbole tel que M. Cette substitution fera ressortir avec une grande netteté jusqu'à quel point les métamorphoses de la rosaniline rentrent dans les réactions générales, où M fonctionne comme élément électropositif :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de pararosaniline.}}{MCl} + NaOH = \underset{\text{Pararosaniline.}}{MOH} + NaCl,$$

Et, plus loin, je complète cette idée : « La question se résume en ceci :

« Le groupement caractéristique $(AzH^2.C^6H^4)^3\equiv C$- peut-il jouer le rôle d'élément électropositif, capable de former des chlorures, des oxydes et des sels, c'est-à-dire des éthers dont les éléments sont aussi mobiles, comme ceux des sels ?... »

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **13**, p. 220; 1895.
(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 33, p. 347-349; 1880.

« S'il en est ainsi, on ne voit pas pourquoi le groupe amidé $[AzH^2.C^6H^4]^3\equiv C-$ ne fonctionnerait pas comme radical électropositif. »

Ainsi donc, les faits connus en 1880 m'autorisaient à conclure déjà alors que c'est la présence de (AzH^2) dans le triphénylcarbinol qui en accentue le caractère basique ; que le groupe $(AzH^2.C^6H^4)^3\equiv C-)$ apparaissait comme élément électropositif, et que, dans la double décomposition, il fonctionne comme le sodium, par exemple.

En parlant de cette fonction basique, M. Prud'homme continue ainsi (1) : « Elle s'exercerait par l'hydroxyle, indépendamment des AzH^2, et avant que ceux-ci n'entrent en jeu » (p. 220).

« Toutes les métamorphoses de la rosaniline et de la fuchsine (ou de leurs dérivés sulfonés) seraient comparables à celles des bases minérales et de leurs sels et se traduiraient par des équations analogues » (p. 221).

Par l'équation que j'ai reproduite plus haut et où le groupe $(AzH^2.C^6H^4)^3\equiv C-$ est représenté par le symbole M, j'ai déjà montré l'analogie que l'auteur signale ci-dessus ; il ne me reste plus qu'à faire voir que, quant à l'ordre dans lequel les diverses fonctions de la rosaniline entrent en jeu, j'ai dit antérieurement ce qu'il y avait à en dire. Il en est de même de la *fonction spéciale* que l'auteur attribue aux rosanilines.

Elle est bien définie dans le passage suivant :

« En discutant la formule de la rosaniline (2) et en la comparant à celle de la fuchsine, on voit qu'elle cumule dans sa molécule deux fonctions, la fonction alcool et la fonction triamine. L'expérience prouve qu'en présence des acides, la fonction alcool est la première qui entre en jeu... Les fonctions de l'alcool sont modifiées par la présence des groupes AzH^2, lesquels augmentent le caractère basique de la molécule, au point de rapprocher ses propriétés des bases alcalines...

« En conséquence, j'appelle les fuchsines des *éthers amines* (3), et j'ajoute que ces éthers amidés se font et se défont à la manière des sels minéraux. »

Ces citations prouvent amplement que j'ai envisagé les fonctions chimiques de la rosaniline comme le sujet le commandait.

Aussi dois-je voir dans les réflexions de M. Prud'homme une adhésion que je ne puis que constater avec satisfaction.

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **13**, p. 220-221.

(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. **9**, p. 128; 1893.

(3) *Loc. cit.*, p. 127.

N° 77. — Les fuchsines sont-elles des éthers ou des sels ? par M. ROSENSTIEHL.

La facilité avec laquelle l'acide carbonique se combine avec la rosaniline à froid, et s'en sépare de nouveau à chaud, inspire à M. Prud'homme (1) les réflexions suivantes :

« Il me semble préférable de voir en elles (les fuchsines) les véritables sels d'une base organique hydratée, à cause des propriétés basiques que j'ai mises en évidence et de la formation des fuchsines carboniques, qu'il me paraît difficile de considérer comme des éthers carboniques, étant donnés les modes de préparation de cette classe spéciale d'éthers » (p. 221).

Je ne puis m'empêcher de faire remarquer la contradiction qu'il y a dans ces paroles et dans le fait que l'auteur admet avec moi, pour la fuchsine, la formule $(AzH^2C^6H^4)^3 \equiv C\text{-}Cl$.

Le chlore ne peut, en effet, occuper dans la molécule que deux places ; il est uni à l'azote ou il est uni au carbone ; s'il est uni à l'azote, les fuchsines sont des sels ; s'il est uni au carbone, elles sont des éthers, quelle que soit d'ailleurs la facilité avec laquelle le radical acide entre ou sorte de la molécule.

Si donc l'auteur admet que le radical acide est uni au carbone, c'est qu'il admet que les fuchsines possèdent la constitution des éthers, malgré leur ressemblance avec les sels, quand on envisage l'action des bases et des acides. C'est qu'il n'y a pas, sous ce rapport, de limite nette à tracer entre ces deux classes de corps ; pas plus qu'on n'en peut tracer entre les oxydes acides et les oxydes basiques, car il y en a qui sont à la fois l'un et l'autre.

Il est d'ailleurs aisé de constater, en envisageant l'ensemble des dérivés du triphénylméthane, que la fonction alcoolique y varie entre deux limites, dont l'une se rapproche des acides et l'autre est franchement basique, avec des termes intermédiaires, pour lesquels la fonction alcoolique est au maximum de ce qu'elle peut être dans les alcools aromatiques tertiaires.

Le composé $(C^6H^5)^3 \equiv C\text{-}Cl$ se décompose à froid au contact de l'eau ; il partage cette propriété avec les chlorures d'acide. Ceci est l'une des limites dont j'ai parlé plus haut.

Ce même corps, trois fois amidé, constitue une base plus puissante que l'ammoniaque ; c'est l'autre extrémité de la série. C'est

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 13, p. 220.

la fonction basique qui domine. Mais les deux corps n'en sont pas moins des alcools.

En effet, le triphénylcarbinol forme des éthers mixtes, aussi stables que les composés correspondants des alcools types. Mais il n'entre plus en double décomposition avec les acides ; il n'a que la moitié des propriétés des alcools.

Le triphénylcarbinol triamidé les possède, au contraire, toutes les deux ; il forme des éthers mixtes et réagit avec les acides. Seulement, ce qu'il a gagné d'un côté, il l'a perdu de l'autre.

S'il forme des éthers simples que l'eau ne dissocie pas notablement, il forme, par contre, des éthers mixtes, que l'eau acidulée froide saponifie rapidement; MM. Prud'homme et Radault ont préparé un éther mixte de la rosaniline, qu'ils n'ont pas isolé, il est vrai, mais qui, par son mode de formation, est indubitablement (1) $(AzH^2C^6H^4)^3 \equiv C\text{-}O.C^2H^5$.

Moi-même, j'ai fait connaître récemment les trois éthers mixtes (2)

$$A^3 \equiv C\text{-}O.CH^3, \quad (\text{A représente } [(CH^3)^2Az.C^6H^4]),$$
$$A^3 \equiv C\text{-}O.C^2H^5,$$
$$A^3 \equiv C\text{-}OC^5H^{11}.$$

Tous ces corps se saponifient à froid par les acides étendus, mais leur stabilité augmente quand on sature l'azote par de l'iodure de méthyle. Ils deviennent alors

$$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OCH^3 \text{ etc.},$$

corps sur lesquels les acides n'ont plus d'action.

C'est donc dans les dérivés amidés, c'est-à-dire dans ceux où l'azote n'est pas saturé, que l'on trouve réunis les deux caractères fondamentaux des alcools : de réagir avec des alcools pour former les éthers mixtes ; de réagir avec les acides pour former les éthers simples.

Dans les dérivés trois fois amidés, cette dernière réaction se rapproche de celle que nous voyons habituellement se produire entre bases et acides ; mais, dans les dérivés diamidés, l'action de ces réactifs est plus lente et ne s'exerce qu'incomplètement sans le concours de la chaleur. C'est dans cette catégorie que la fonction alcoolique atteint son maximum ; je cite comme exemple le « bleu patenté ».

Je me résume donc en disant : Il existe, dans les dérivés du

(1) *Comptes rendus*, t. **109**, p. 192.
(2) *Comptes rendus*, t. **120**, p. 192, 264, 331.

triphénylméthane, un ensemble de composés, dans lesquels la fonction alcoolique varie, d'une manière continue, entre deux extrêmes, comme varie, dans les oxydes minéraux, la fonction acide et la fonction basique, sans que la limite entre les deux soit aisée à tracer. C'est se heurter contre un mot que d'écrire la formule d'un éther et de l'appeler un sel.

N° 78. — De l'analyse du suc gastrique; par M. J. WINTER.

Dans une note récente (1), qui n'est d'ailleurs que la reproduction de deux notes antérieures, M. Lescœur, parlant de l'analyse du suc gastrique, ou plutôt du dosage de l'HCl, car c'est à cela que les physiologistes ramènent toute analyse stomacale, résume comme il suit les résultats de ses recherches :

« La méthode de MM. Hayem et Winter donne des résultats *inexacts en chlorure de sodium*. Leur acide chlorhydrique libre ne représente pas l'acide *chlorhydrique ayant été réellement employé*. Le chlore dit organique est une donnée hypothétique. Elle est formée, d'une part avec les erreurs d'évaluation du chlorure de sodium, d'autre part avec l'acide *chlorhydrique volatil au-dessus de 130°*. Ce dernier, acide chlorhydrique faiblement attaché (à quoi parait actuellement se réduire le chlore organique), est une portion de l'acide chlorhydrique libre qui se trouve retenue au-dessus de 100° par la matière organique azotée ou non. *Ses rapports avec l'acide chlorhydrique total paraissent très variables. Son rôle chimique est inconnu.* Il n'est pas démontré qu'*il ait une fonction spéciale dans le chimisme stomacal.* »

J'ai souligné quelques passages de cette citation qui ne le sont pas dans le mémoire original.

A l'appui de ces conclusions, l'auteur cite cinq analyses stomacales dont *deux au moins*, les n°s 2 et 3, ont une allure douteuse. Les deux dernières (n°s 4 et 5) seules répondent à des analyses faites dans de bonnes conditions. Nous en connaîtrons plus tard la raison.

La question présente deux faces que l'auteur examine également. L'une au moins échappe à la compétence du chimiste : c'est la face *application*, c'est-à-dire l'utilité clinique de tel ou tel élément analytique. Ce n'est donc pas ici le lieu d'en parler.

L'autre face, chimico-physiologique, nous pouvons l'examiner.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 13-14, n° 3, p. 142.

Mais je voudrais que le nom de M. Hayem restât en dehors de cette discussion trop spéciale.

Je passe aux faits.

I. *Dosage des chlorures.* — J'ai désigné sous le nom de chlorures fixes les chlorures qui restent après incinération *rapide, à l'air*, au-dessus d'un simple bec de gaz, du résidu d'évaporation du liquide stomacal. Cette incinération dure tout au plus trois à cinq minutes pour 5 centimètres cubes de liquide. Je n'ai fait aucune hypothèse sur la possibilité de telle ou telle complication capable de dénaturer les résultats. Je me suis basé uniquement sur la *constance des résultats pour un même liquide*. Cette constance, dans la limite des erreurs possibles, est la meilleure garantie de la vérité des chiffres trouvés.

L'application de cette marche opératoire m'a, en effet, fait connaître d'autres éléments de contrôle, d'ordre physiologique et *complètement ignorés*. Je veux parler des variations physiologiques des éléments que l'on peut doser. Cette notion de variation en fonction du temps, que j'ai introduite dans l'étude des digestions, est fondamentale. Elle enlève une grande partie de son importance à la connaissance de la valeur absolue d'un élément quelconque, essentiellement variable, et pourrait, à la rigueur, me dispenser de toute autre justification. Mais il est heureusement possible de déterminer très simplement les limites entre lesquelles peut osciller l'erreur supposée commise dans le dosage des chlorures.

Si l'on admet avec M. Lescœur que, pendant la calcination, les chlorures sont dissociés en plus ou moins grande quantité, les bases fixes qui résultent de cette dissociation doivent se retrouver dans les cendres. Traitons ces cendres par SO^4H^2 ou, comme je le fais habituellement, par HCl. Chassons l'excès d'HCl par l'évaporation *simple* et déterminons l'augmentation des chlorures. Soit F les chlorures trouvés immédiatement après l'incinération ; F' les chlorures après le petit traitement indiqué ci-dessus. L'augmentation est donnée par la différence F'-F. Les quelques exemples ci-dessous, pris au hasard des circonstances, se rapportent à des liquides extraits à une période plus ou moins avancée de la digestion.

	F.	F'.	F' — F.
1..................	0,124	0,143	0,019
2..................	0,160	0,167	0,007
3..................	0,098	0,113	0,015
4..................	0,156	0,171	0,015
5..................	0,124	0,146	0,022
6..................	0,124	0,135	0,011

	F.	F'.	F' — F.
7..................	0,138	0,153	0,015
8..................	0,142	0,160	0,018
9..................	0,091	0,109	0,018
10..................	0,277	0,284	0,007
11..................	0,167	0,167	0
12..................	0,116	0,135	0,019
13..................	0,197	0,211	0,014

Il me paraît inutile de prolonger cette liste. Les résultats inscrits au tableau sont exprimés en HCl et se rapportent à 100 centimètres cubes de liquide. Les différences F'-F représentent une dissociation *maxima*, si *dissociation il y a*. D'autres faits, d'un haut intérêt et qui ne peuvent trouver place ici, assignent à F'-F une origine *autre* que la dissociation *pyrogénée* des chlorures. Je les développerai dans un travail spécial.

En donnant les quelques résultats ci-dessus, j'ai voulu montrer simplement que, dans les conditions *ordinaires* dans lesquelles se pratiquent les analyses, la dissociation *supposée* du chlorure de sodium par la calcination ne pourrait osciller qu'entre des limites fort restreintes, F' représentant le maximum de bases minérales disponibles. Les modifications que ces pertes imprimeraient au sens général de l'analyse seraient, en tous les cas, *absolument insignifiantes*.

Si M. Lescœur, dans les quelques analyses qu'il a pu faire, trouve parfois un léger excès de chlorures fixes, cela tient vraisemblablement au dispositif spécial qu'il a adopté pour ses analyses, dispositif qui ne lui permet ni une incinération suffisante, ni un entraînement facile et complet des chlorures organiques les moins volatils. Il le reconnaît lui-même d'ailleurs.

J'ajoute que l'on rencontre parfois des différences F'-F plus élevées que celles ci-dessus. Je me réserve d'en fournir et des exemples et leur interprétation.

II. *Dosage de l'acide chlorhydrique.* — Reprenons les conclusions de M. Lescœur, citées plus haut :

« ... Leur acide chlorhydrique libre ne représente pas l'acide chlorhydrique ayant été *réellement employé*, etc., etc. »

Par acide chlorhydrique *réellement employé*, M. Lescœur entend probablement l'acide chlorhydrique total, sécrété par les glandes, d'après la plupart des physiologistes, à l'état d'HCl *libre*.

D'après mes propres recherches, le *seul acide chlorhydrique* qui *pénètre* dans l'estomac est celui qui y arrive à l'état de *chlorure de sodium*. Ce sel y subit diverses modifications mises en évi-

dence par l'expérience physiologique. Ces faits ont été relatés ailleurs. Il nous reste à connaître le mécanisme chimique de ces transformations.

Jusqu'à ce jour je n'ai donné, à ce sujet, que quelques indications vagues (1), la question se présentant sous des apparences fort complexes. Je fais donc toutes réserves pour l'avenir et ne puis répondre à l'assertion de M. Lescœur formulée comme elle l'est. Je me bornerai, dans ce qui suit, à montrer par quelques exemples ce que j'entends par acide chlorhydrique *libre* du suc gastrique et ce que j'ai désigné par *chlore organique* ou *chlorures* organiques. Et pour bien mettre en relief la *particularité nouvelle et l'utilité immédiate* de la méthode d'analyse que j'ai adoptée, je vais rappeler, en quelques lignes, l'évolution *vraie* de la question du dosage de l'HCl du suc gastrique.

Ce n'est pas Tardieu, comme le pense M. Lescœur, mais Prout qui, le premier, en 1824, trouva de l'HCl dans les produits de la distillation du *chyme* et qui, le premier, en tenta le dosage par différence (2). Soit T le chlore total, F les chlorures minéraux fixes d'une quantité déterminée de liquide stomacal.

Prout dosait T après neutralisation du liquide par la potasse. Dans une autre portion, il dosait le *chlore* de F par incinération, exactement comme je fais. Dans une troisième portion qu'il *sursaturait* de potasse, il dosait l'ammoniaque qu'il supposait exister dans le liquide à l'état de chlorure d'ammonium. Soit Q le chlorure d'ammonium ainsi trouvé. Pour Prout, l'HCl était représenté par $T-(F+Q)$.

Il n'existe pas de chlorure d'ammonium dans les liquides gastriques. Ce que Prout dosait sous ce nom était l'azote des peptones. Son acide chlorhydrique total, c'est-à-dire celui qui ne correspond pas aux bases minérales fixes, était ainsi trop faible de la quantité Q.

Aux analyses de Prout on objecta ce que m'objecte aujourd'hui M. Lescœur, à savoir que la différence $T-(F+Q)$ peut provenir de la décomposition du chlorure de sodium par les matières organiques, notamment par l'acide lactique. Pour lever l'incertitude, Bidder et Schmidt, en 1852, firent de nouvelles analyses. Pour éviter l'objection faite à Prout, ils dosaient d'une part le chlore

(1) Voir notamment *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 26 décembre 1892.

(2) Voir les détails du travail de Prout dans la *Chimie générale de Berzélius*, édition française de Esslinger, t. 7, p. 147; 1828-1833.

total (T), et d'autre part non plus le *chlore*, mais les *bases* minérales des cendres. Ils firent, en d'autres termes, l'analyse complète de ces cendres et supposèrent exister dans le liquide primitif, à l'état de chlorures, le maximum possible des bases minérales trouvées. Soit F′ ce maximum.

Comme Prout, ils trouvèrent encore que $T - F' > 0$ ou $T > F'$. Nous venons de voir plus haut que F′ diffère *habituellement* peu de F. Par conséquent, *en dépit des objections faites*, les analyses de Prout ressemblent à celles de Bidder et Schmidt et conduisent à la même conclusion : *l'existence dans le chyme* (ces auteurs ayant tous opéré sur le chyme), *d'une certaine quantité d'HCl non lié à des bases minérales,* quantité que les uns et les autres ont considérée comme de l'HCl *libre*. Bidder et Schmidt firent plus. Ils montrèrent que si A est l'acidité totale du liquide examiné, on a constamment $A = T - F'$ *sensiblement.*

Cette relation, la seule qui nous permette actuellement de comparer nos résultats, très variables en valeur absolue, aux leurs, semble absolument justifier leurs conclusions. On verra plus bas que, quoique sensiblement vraie, cette relation est cependant inexacte en ce qu'elle formule l'identité entre HCl *libre* et $T - F'$. Elle créa par là une synonymie fâcheuse entre A et ce même HCl *libre* que, dans la pratique médicale, on est, aujourd'hui encore, habitué à considérer comme le seul agent chimique qui, avec la pepsine, soit réellement indispensable à la digestion, le seul, par conséquent, qu'il faille connaître pour apprécier cette digestion. En vertu de cette relation, l'analyse pouvait, dans la pratique courante, être réduite au seul dosage de l'acidité considérée comme équivalente à l'HCl *libre* sécrété.

On ne tarda pas à faire observer que l'acidité (A) n'est pas nécessairement égale à l'HCl, puisqu'il peut se former des acides organiques de fermentation. Comme preuve principale on invoqua, très justement, l'inconstance de certaines réactions propres à l'HCl, lesquelles, appliquées à bon nombre de sucs gastriques acides, ne se produisent pas.

D'autre part, Claude Bernard (1872) et M. Ch. Richet (1878) nièrent énergiquement et avec fortes preuves à l'appui l'existence d'HCl dans le suc gastrique *pur :* Claude Bernard n'y avait trouvé que de l'acide lactique ; Charles Richet y découvrit un chlorhydrate organique acide (chlorhydrate de leucine ?). Il en est résulté une profonde confusion dans l'*appréciation* d'une digestion par l'analyse, les uns appréciant d'après A, d'autres cherchant indirectement à doser $T - F'$, d'autres, enfin, basant leurs appréciations

sur des caractères spéciaux de l'HCl libre. Or, il se trouve que toutes ces marches différentes donnent des résultats différents. D'où cette multiplication extrême des procédés d'analyse.

Lorsqu'en 1888, sur la demande de M. Hayem, je repris l'étude de la digestion, les deux questions qui se posèrent sont :

1° La double relation de Bidder et Schmidt : $A = T - F' = HCl$ libre est-elle exacte ?

2° Existe-t-il une *sécrétion* d'HCl libre ?

La première de ces questions prime l'autre. J'ai donné plus haut le sens général de la réponse que l'expérience fournit à la seconde ; je ne m'y arrête donc pas. Je passe également sur mes expériences préliminaires. Je tiens seulement à faire observer, avant d'aller plus loin, que la valeur F' de Bidder et Schmidt est une valeur arbitrairement calculée qui ne coïncide pas *nécessairement* avec la quantité vraie de chlorures minéraux *fixes* du suc gastrique. Elle s'en rapproche habituellement, on l'a vu plus haut, mais peut s'en écarter sans modifier la théorie générale de la digestion. *Cela peut se démontrer en toute rigueur*. On verra plus tard comment.

J'ai repris comme chiffre des chlorures la valeur F de Prout obtenue par la calcination du liquide gastrique et fus amené à *fractionner* la différence T—F. *Ce fractionnement constitue la particularité unique* de la méthode que j'ai indiquée. On va voir, par les quelques exemples ci-dessous, que ce fractionnement conduit à des résultats très simples et très clairs.

Les expériences du tableau ci-après sont analogues à celles que je fis en 1888-1889. Elles ont l'avantage de se rapporter à des analyses de liquides humains après repas d'épreuve. Nous les avons faites en commun avec M. Carrion à titre de contrôle de nos analyses. Voici comment nous avons opéré :

Plusieurs portions égales de liquide stomacal sont, suivant la marche ordinaire, évaporées ensemble et desséchées au bain-marie bouillant. Sur l'une d'elles on dose le chlore qui reste, et comme le chlore *total* est déterminé à part, on a ainsi la perte de chlore à 100°. Les autres sont placées ensemble à l'étuve que l'on porte lentement à 110°. Cette température est maintenue constante pendant au moins *une heure*. Un thermomètre placé à l'intérieur de l'étuve et subissant exactement les mêmes influences que le liquide indique la température exacte du milieu. Au bout de ce temps, on dose la perte d'HCl dans une nouvelle portion. Celles qui restent sont successivement portées à 120, puis à 135°, une épreuve étant faite après chacune de ces températures limites maintenues constantes pendant assez longtemps. De cette façon, le résidu sec *ne*

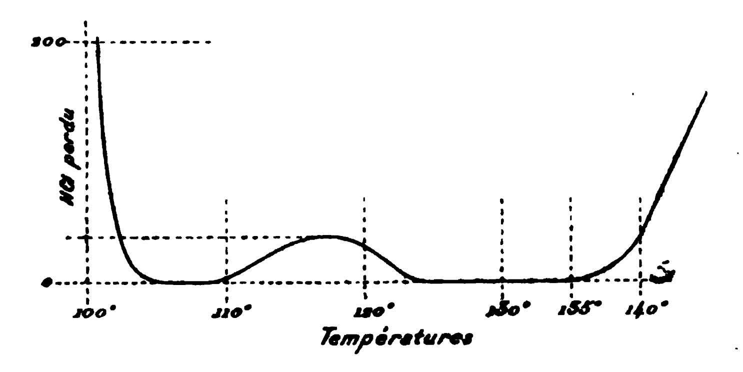
subit jamais le contact direct de la flamme, et les fractions supérieures supportent un chauffage très prolongé et très régulier. Au-dessus de 135°, on achève par calcination.

Voici quelques résultats ainsi obtenus :

La première colonne de gauche donne la réaction du liquide stomacal sur le *violet de méthyle*, très sensible à l'HCl; la dernière colonne de droite (A) en donne l'acidité. A côté de l'acidité et pour permettre leur comparaison, j'ai inscrit la *somme* des diverses fractions. Cette *somme*, je le rappelle, est égale à T—F.

	RÉACTION avec le violet de méthyle.	PERTES					SOMME.	A.
		à 100°.	à 110°.	à 120°.	à 135°.	au-dessus de 135°.		
1..........	rien	0	0	0	0	0,026	0,026	0,020
2..........	douteux	0,011	0	0,004	0	0,197	0,212	0,240
3..........	douteux	0,011	0,004	0,014	0	0,114	0,143	0,150
4..........	faible	0,022	0,004	0,011	0	0,190	0,227	0,230
5..........	faible	0,029	?	0,037	0	0,186	0,252	0,240
6..........	nette	0,058	0,004	0,007	0,022 (à 140°)	0,106	0,197	0,190
7..........	franche	0,190	0	0	0	0,124	0,314	0,320
8..........	franche	0,205	0,007	0,007	0	0,048	0,267	0,280

Ce tableau est significatif. Le graphique ci-dessous le schématise (les nombres expriment des milligrammes d'HCl pour 100^{cc} de liquide).



On voit : 1° que la dessiccation au bain-marie à 100° chasse facilement de fortes proportions d'HCl ;

2° Qu'entre 100 et 135°, la perte est insignifiante ;

3° Que c'est l'HCl perdu à 100° et *uniquement lui* qui donne au liquide ses caractères, *nombreux d'ailleurs,* de solution d'HCl ;

4° Que la *somme* (=T — F) est toujours très voisine de l'acidité. Le hasard fait que, dans les exemples ci-dessus, cette acidité est presque toujours supérieure à la somme trouvée des fractions. Elle lui est aussi souvent inférieure dans la pratique courante.

En d'autres termes, le liquide stomacal étant desséché à 100°, la tension de vapeur de l'HCl devient *minima* entre 100 et 110° ; on peut même dire qu'elle est nulle.

Si l'on pousse la température au-dessus de 110°, elle augmente légèrement entre 110 et 120°. Elle redevient considérable au-dessus de 135-140°.

En raison de ces faits, j'ai désigné par *HCl libre* du suc gastrique la portion qui se volatilise par la simple dessiccation à 100°, et par *chlorures organiques* ou simplement *chlore organique* la fraction qui résiste à cette température. Cette fraction représente un mélange complexe de combinaisons *plus ou moins dissociables* d'HCl et de diverses matières albuminoïdes, notamment de *peptones* et d'éléments protoplasmatiques. Je me réserve de compléter cette étude sommaire. Les travaux tout récents de C. Paal (*D. ch. G.*, t. 27) montrent que de semblables combinaisons existent et qu'elles résistent à la température de 130°.

La comparaison de l'acidité et de la somme des diverses fractions montre que ces combinaisons sont acides. De ce que fréquemment l'acidité est légèrement inférieure à cette somme, on pourrait conclure qu'une faible partie de ces chlorures organiques sont des sels neutres. J'ai émis cette hypothèse à l'origine. Je ne pense pas qu'il faille la maintenir. L'abaissement assez fréquent de l'acidité au-dessous de T—F me paraît se rattacher à une autre explication.

En somme, ce qu'il faut retenir, ce que l'expérience démontre pleinement, c'est que le chyme renferme *un ensemble de combinaisons plus ou moins dissociables* de l'HCl, depuis le chlorure de sodium jusqu'à l'HCl lui-même. L'intérêt pratique de cette remarque découle de l'ordre dans lequel ces différents états se succèdent pendant la digestion. J'ai soulevé cette remarque dès mes premières études. J'en compléterai les détails d'ici peu.

M. Lescœur se demande quel peut bien être le rôle chimique du *chlore organique* pendant la digestion. Il ne pense pas qu'il ait une fonction spéciale dans le *chimisme stomacal.*

Jusqu'à ce jour l'utilité de cet élément est demeurée d'ordre clinique comme celle de l'albumine dans l'urine. Je laisse donc pour

le moment à d'autres le soin de défendre cliniquement l'importance de ses fluctuations.

Mais j'ajoute qu'il ne sera pas difficile, quand le moment en sera venu, d'assigner à cet élément une origine régulière et un rôle scientifiquement défini.

III. — Je suis étonné de voir que les liquides analysés par M. Lescœur aient été si altérables. Nous n'avons jamais rencontré, ni M. Carrion ni moi, de semblables liquides, surtout lorsqu'ils renferment de l'HCl libre. Et cependant nous avons eu, l'un et l'autre, bien des fois depuis quatre ans, l'occasion (je puis même dire que nous l'avons à chaque instant) de contrôler des résultats d'analyse, après plusieurs jours, sans constater de modifications sensibles. Je ne m'explique pas du tout les résultats de M. Lescœur. Si cette altérabilité était fondée, quel intérêt aurais-je à la mettre en doute? Il me resterait simplement à recommander de faire les analyses aussi rapidement que possible.

Un dernier mot. La seule cause capable de fausser les résultats de l'analyse par la méthode que j'emploie, c'est la présence des phosphates acides. J'ai montré ailleurs que la quantité de phosphates dans le suc gastrique est insignifiante. Bidder et Schmidt avaient fait la même constatation. Il n'y a pas de raison pour qu'une discussion basée sur cet argument ne s'éternise, si l'on ne prend pas pour point de départ les faits dûment constatés. Si MM. Berlioz et Lépinois ont cru pouvoir appliquer la même méthode à l'urine, ils se sont trompés. Je n'y puis rien. Le principal défaut de leur travail, c'est d'avoir oublié de montrer que l'urine renferme des substances organiques capables, comme dans le chyme, de former des combinaisons avec l'HCl.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 79. — Sur la fabrication du phosphate de potasse; par MM. JAY et DUPASQUIER.

Parmi les sels de potasse consommés par l'agriculture, le plus utilisé est le chlorure de potassium.

La raison qui milite auprès des cultivateurs en faveur de cette matière fertilisante réside uniquement dans son bas prix, car il

n'est tenu compte en aucune façon, par les intéressés, de l'action plus ou moins nuisible que le chlore peut exercer sur les diverses cultures. Mais si l'on pouvait leur offrir, sous une forme plus avantageuse au point de vue cultural et sans frais excessifs, la potasse dont ils ont besoin, il nous semble qu'un grand pas serait fait dans la voie du progrès agricole.

C'est avec cet esprit que nous avons cherché à obtenir, au meilleur compte possible, le phosphate de potasse.

La source la plus économique de la potasse est le chlorure de potassium que l'on doit préalablement transformer en bisulfate de potasse.

Cette opération préliminaire ne présente aucune difficulté. Le chlorure de potassium, attaqué par deux équivalents d'acide sulfurique, est porté à une température ne dépassant pas 150°. L'acide chlorhydrique, qui se dégage régulièrement, est recueilli sensiblement pur et à une température relativement basse.

La réaction, sur laquelle notre méthode de fabrication du phosphate de potasse s'appuie, est la suivante :

$$CaO2HOPO^5 + KOSO^3 = KO2HOPO^5 + CaOSO^3.$$

Elle s'effectue pratiquement ainsi :

A du phosphate de chaux naturel, on ajoute, d'une part, une quantité telle de bisulfate de potasse, que l'acide phosphorique solubilisé soit exactement transformé en phosphate monopotassique et d'autre part, une proportion d'acide sulfurique qui, jointe à celle contenue dans le bisulfate, devra saturer toute la chaux du phosphate de chaux. On porte à l'ébullition pendant quelques, heures en présence de l'eau et en agitant, jusqu'à ce que la réaction soit terminée. A ce moment, la boue est filtrée et le liquide qui s'écoule, renfermant le phosphate de potasse, est mis à cristalliser s'il est assez concentré, sinon il sert, comme les eaux de lavage, dans les opérations suivantes.

Ou bien : le phosphate de chaux, le bisulfate de potasse et l'acide sulfurique sont intimement mélangés au moyen d'un malaxeur, de la même façon que les superphosphates actuels. La masse, ainsi obtenue, est abandonnée à elle-même pendant deux ou trois jours, puis, grâce à sa porosité, lavée méthodiquement. Il n'y a plus qu'à faire cristalliser les eaux-mères.

Il nous paraît oiseux de faire ressortir l'importance que peut prendre cette fabrication, car il est facile de concevoir d'une part, quelle économie résulterait du transport au loin d'engrais riches en cide phosphorique et en potasse et d'autre part, la facilité qu'au-

raient les agriculteurs locaux, d'augmenter, sans frais supplémentaires, le rendement de leurs récoltes, en utilisant le phosphate de potasse brut mélangé de sulfate de chaux, produit par les malaxeurs.

N° 80. — Note sur l'humus; par M. Jules JOFFRE.

L'utilité de la matière organique contenue dans la terre arable, et connue sous le nom d'humus, a été contestée par certains agronomes.

Dans un des derniers numéros des *Annales agronomiques*, M. Bréal a fait paraître un travail très remarquable dans lequel il conclut à l'absorption de cette matière organique par les plantes, et par suite à son action bienfaisante. Dans cet article il passe en revue les diverses études qui ont été faites au sujet de l'utilité de l'humus.

J'ai poursuivi pendant trois ans des expériences sur la même question. Ces expériences ne font que confirmer les résultats obtenus par M. Bréal et par les expérimentateurs dont il cite les travaux. Je pense néanmoins qu'il y a un certain intérêt à publier les résultats de mes essais, parce qu'ils ont été faits dans des conditions spéciales.

Dans des récipients en terre, j'ai placé d'une part, du sable siliceux purifié, et comparativement, soit de la terre arable sablonneuse, soit (les deux dernières années) du même sable siliceux purifié, additionné seulement d'un tiers de terre arable (terre de bruyère), afin que l'action physique de l'humus ait aussi peu d'influence que possible.

Une solution nourricière a été ajoutée, de manière à ce qu'il y ait quatre à cinq fois plus d'éléments utiles qu'il n'était nécessaire pour le développement des plantes.

Des arrosages ont constamment maintenu une humidité suffisante.

Dans le sable sans humus, j'ai néanmoins pris soin de mettre quelques grammes de terre arable, afin de permettre la multiplication des microbes du sol.

Pour la disposition des appareils, je me suis appliqué à imiter, autant que possible, celle qui a été adoptée par M. Pagnoul dans les essais qu'il a faits à la station agronomique du Pas-de-Calais.

Dans ces conditions, voici la moyenne des résultats obtenus en faisant végéter pendant deux années du sarrasin, et une année de la moutarde blanche.

Le poids des récoltes obtenues dans le sable purifié, avec addition de substances nourricières, étant exprimé par 100.

Le poids des récoltes obtenues, avec ces mêmes substances nourricières, mais dans la terre sablonneuse, ou dans du sable additionné d'un tiers de terre arable, sera représenté par 187.

L'écart est considérable.

On ne peut attribuer cette différence si grande dans les récoltes à une différence des quantités d'éléments utiles, puisqu'ils étaient ajoutés en grand excès. On ne peut l'attribuer non plus à la nature physique du sol employé, puisque la différence était des plus minimes. On ne peut pas invoquer d'avantage le défaut d'humidité, ni l'absence des microbes de la terre arable. Il faut donc bien admettre que l'augmentation des récoltes a été produite par l'absorption de l'humus.

Mes expériences, par une autre voie, mènent donc à la même conclusion que celle exprimée par M. Bréal.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le chlorobromure et le bromure de carbonyle; A. BESSON (*C. R.*, t. **120**, p. 190). — On sait que le brome ne se combine pas, comme le chlore, à l'oxyde de carbone. L'auteur a cherché à préparer le bromure de carbonyle par l'action du bromure d'aluminium sur le chlorure de carbonyle; mais il se fait des combinaisons complexes. L'auteur a employé alors le bromure de bore, qui a parfaitement réussi.

On chauffe pendant une dizaine d'heures à 150°, en tubes scellés résistants, BBr^3 avec la moitié de son poids de $COCl^2$. La température ne doit guère dépasser 150°, car si elle se maintient quelque temps vers 200°, les tubes, fortement colorés par du brome, renferment de l'oxyde de carbone sous forte pression; si, au contraire, on n'a pas dépassé 150°, le liquide contenu dans les tubes est fort peu coloré. A l'ouverture des tubes, on constate que presque tout le chlorure de carbonyle a disparu, mais qu'un composé volatil du bore, colorant la flamme en vert, a pris naissance.

Le produit de la réaction de 120 grammes BBr^3 et 60 grammes $COCl^2$ a été soumis à trois fractionnements successifs avec tube Le Bel à quatre boules et à une température extérieure de 0°. Mais

ceux-ci faits de 10° en 10° menaçant de se prolonger, on a eu recours, pour mener à bien la séparation, à la réaction qu'exerce l'eau sur les composés halogénés du bore qui est violente, tandis que, par analogie avec $COCl^2$, on pouvait prévoir qu'elle serait également lente sur ses dérivés bromés.

Des prises d'essai, projetées dans l'eau froide, montrèrent que les premières fractions étaient formées de chlorure de bore presque pur; mais les fractions 30-40° et 60-70° renfermaient des quantités notables d'un liquide lentement décomposable par l'eau froide. Ces fractions furent alors versées avec précaution, pour éviter les projections qui accompagnent la décomposition par l'eau de BCl^3 et BBr^3, dans une dissolution d'hyposulfite de sodium dans laquelle nageaient des fragments de glace. Il se rassemble au fond de l'entonnoir à robinet un liquide débarrassé de brome par l'hyposulfite; on le laisse écouler et on le redistille.

1° La fraction 30-40° a fourni ainsi un liquide distillant de 35-37°, de composition COClBr.

La densité de ce liquide, incolore, est de 1,98.

2° La fraction 60-70° a fourni un liquide légèrement coloré en jaune, bouillant à 63-66°, et qui est le *bromure de carbonyle* $COBr^2$, $D_0 = 2,48$.

Ces deux liquides se colorent un peu à la distillation. Très dilatables, leur vapeur irrite les yeux et les voies respiratoires.

Lentement décomposables par l'eau froide, ils sont totalement décomposés par le mercure à 100° en tubes scellés. P. ADAM.

Sur une nouvelle classe de dérivés de l'urée; A. P. N. FRANCHIMONT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. **13**, p. 488). — Secondé par M. van Breukeleveen, l'auteur a commencé par préparer et étudier les *uréo-alcools* ou *uréols*, dont on ne connait jusqu'ici aucun exemple. Pour cela il a transformé le 2-chloréthanol (chlorhydrine du glycol), en le chauffant avec un grand excès d'une solution alcoolique d'ammoniaque, en chlorhydrate de 2-aminoéthanol, qui fut traité avec l'isocyanate de potassium.

L'*uréo-éthanol-2*, ainsi obtenu, recristallisé dans l'alcool absolu ou dans l'alcool isobutylique, forme des cristaux incolores, fondant à 95°. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool méthylique et éthylique, peu soluble ou insoluble dans les alcools plus élevés et dans la plupart des dissolvants organiques ordinaires. Sa combinaison avec l'acide azotique est très soluble dans l'eau; portée dans l'acide azotique réel, refroidi par de l'eau, elle dégage presque immédiatement un mélange de protoxyde d'azote et d'acide carbonique sans

aucune trace de vapeurs rutilantes, et la solution, rendue alcaline par du carbonate de sodium, cède à l'éther un corps liquide qui, chauffé avec de la potasse pure, fournit un azotate. Cette réaction prouve que le corps possède la fonction d'urée en même temps que celle d'alcool, ainsi que l'indique la formule

$$CH^2OH\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2.$$

L'uréo-éthanol donne par le chlorure de benzoyle et la soude en solution aqueuse un benzoate qui, recristallisé par le benzène, fond à 129°. Il se dissout dans le chloroforme et ne contient qu'un groupe benzoyle. Traité avec l'acide azotique réel il dégage presque immédiatement des gaz. Il possède donc très probablement la fonction d'urée, tandis que celle d'alcool s'est transformée en benzoate.

Chauffé avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium fondu, l'uréo-éthanol fournit un dérivé diacétylique, fondant à 102°. L'auteur est en train de préparer un second membre de cette série de corps, à savoir l'uréo-propanol-3 qui, parce qu'il se rattache plus aux dérivés de l'urée qu'on trouve dans l'organisme animal, est plus digne d'une étude plus approfondie.

Réaction de la chélidonine avec les phénols en solution sulfurique ; BATTANDIER (*C. R.*, t. **120**, p. 270). — Au fond d'une capsule de porcelaine, on met une goutte de gaïacol et environ $0^{cc},5$ d'acide sulfurique de densité 1,84 ; on mélange. Sur les bords de la capsule, on dépose ensuite quelques parcelles de chélidonine et l'on fait arriver sur elles le mélange acide, de façon à les mouiller sans les entraîner. La capsule étant posée sur une table, on voit, au bout de quelques instants, des traînées carmin, d'une intensité et d'une pureté extraordinaires, descendre des parcelles de chélidonine vers le fond de la capsule. Cette réaction persiste longtemps sans modification. Lorsqu'elle réussit bien, c'est une des plus belles que l'on puisse produire, mais elle est un peu capricieuse.

Dans les mêmes conditions que le gaïacol, le thymol donne une coloration rose se conservant plus de vingt-quatre heures, devenant seulement un peu purpurine à mesure que l'acide s'hydrate. Cette réaction réussit toujours facilement, à condition de mettre la chélidonine avant que l'acide sulfurique ait produit avec le thymol une coloration bleue.

Avec le phénol ordinaire, on n'a qu'une légère teinte rosée.

L'essence de girofle donne une coloration purpurine bien visible, malgré la forte coloration brun jaunâtre que l'acide sulfurique produit avec cette essence.

Le naphtol α donne des traînées d'un vert sombre ;

Le naphtol β en donne de brunâtres passant au violet ;

La pyrocatéchine, de roses passant au violet ;

L'hydroquinone, de jaunâtres.

La résorcine en donne de jaunâtres aussi, bientôt cachées par la couleur bleue que donne l'acide avec ce phénol.

La phloroglucine produit des traînées jaunâtres passant à la couleur chamois.

Le pyrogallol en produit de rouges passant au jaune et disparaissant lentement.

L'acide gallotannique donne des traînées jaunes, passant peu à peu au vert d'herbe intense.

Les éthers des phénols agissent, en général, comme les phénols eux-mêmes.

On sait que la chélidonine, en solution sulfurique, verdit par l'addition d'une trace d'acide azotique ; tous les oxydants peuvent produire cet effet. La réaction est particulièrement brillante avec une trace de chlorate de potasse en solution ou avec un arséniate.

P. A.

BIBLIOGRAPHIE.

Cours élémentaire de chimie, par le Dr **C.-I. ISTRATI**, professeur à l'Université de Bucharest; revu et augmenté d'après la deuxième édition roumaine, par **A. ADAM**, agrégé de l'Université.

On trouvera bien modeste le titre de cet ouvrage. S'il est élémentaire, en effet, c'est surtout en ce que, par une sorte de méthode particulière, il permettra aux personnes étrangères à la chimie de se mettre rapidement au courant de cette science, d'en connaitre l'évolution et même l'histoire complète. Tous les ordres de l'enseignement pourront d'ailleurs en tirer profit. L'auteur ne pouvait accumuler sous un volume restreint un très grand nombre de faits, aussi, parmi les réactions et les propriétés de chaque corps, s'est-il limité aux plus importantes, mais on sera frappé de l'enchaînement naturel des lois et des théories, de l'exposition méthodique et claire des généralités relatives à chaque classe de composés. Toutes les formules, toutes les réactions sont développées suivant la valence des éléments; le nom de chaque corps, en chimie organique, est indiqué d'après la nouvelle nomenclature dont les principes sont d'ailleurs exposés à la fin de l'ouvrage. L'auteur termine de la manière la plus heureuse en donnant les biographies, généralement accompagnées de portraits, des savants dont les travaux ont le plus contribué au développement de la chimie.

« Tel qu'il est, avec la richesse de faits qu'il contient, avec son exposition méthodique, claire et simple, je ne doute pas que l'ouvrage de M. Istrati ne rende de grands services et qu'il ne soit apprécié des lecteurs comme il l'a été des juges les plus compétents par leur autorité scientifique et leur expérience de l'enseignement. » Je ne puis mieux terminer qu'en rapportant ces paroles de M. Friedel qui a écrit la préface de l'ouvrage. A. DESGREZ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 81. — Étude thermique des iodures anhydres de baryum et de strontium ; par M. TASSILLY.

Les constantes thermiques de l'iodure anhydre de calcium ont été déterminées par Thomsen.

J'ai essayé de déterminer celles des iodures anhydres de baryum et de strontium.

On peut obtenir aisément ces iodures fondus, mais ils contiennent une forte proportion d'eau dont il est difficile de les débarrasser, et, en outre, le plus souvent un excès de base.

Pour obtenir ces corps secs et purs, j'ai eu recours à deux méthodes.

La première consiste à chauffer l'iodure cristallisé dans un courant d'azote ; ce procédé serait excellent s'il permettait de chasser la totalité de l'eau ; malheureusement on est obligé de s'arrêter avant la dessiccation complète, car si on prolonge l'expérience, il y a décomposition du produit, ce qui se traduit par une mise en liberté d'iode.

Pour l'iodure de baryum, cette méthode a fourni un produit donnant à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Ba	34.1	35.03
Io	63.4	64.96
	97.5	99.99

Cet iodure contient donc encore 2,5 0/0 d'eau. Avec l'iodure de strontium, les résultats sont encore moins bons.

La deuxième méthode à laquelle j'ai eu recours consiste à dessécher l'iodure fondu dans un courant d'acide iodhydrique. On chasse ainsi l'eau en même temps qu'on sature par l'acide iodhydrique l'excès de base.

On peut commencer l'opération dans une cornue et l'achever dans un tube sur une grille à analyse organique.

Dans ces conditions, on obtient un produit sensiblement anhydre.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau des iodures de baryum et de strontium préparés par cette méthode, en m'assurant chaque fois que la solution aqueuse était neutre au papier de tournesol, et j'ai dosé dans cette liqueur l'iode à l'état d'iodure d'argent et le métal à l'état de sulfate.

Voici, pour le baryum, la moyenne de mes analyses :

	Trouvé.	Calculé.
Io	64.23	64.96
Ba	34.76	35.03
	98.99	99.99

J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution dans l'eau vers 16°.

$$\left.\begin{array}{l}10,34\\10,25\\10,36\\10,21\end{array}\right\} 10^{Cal},29$$

Soit environ + $10^{Cal},3$ pour BaI^2.

Pour l'iodure de strontium fondu, desséché dans un courant d'acide iodhydrique, j'ai obtenu :

	Trouvé.	Calculé.
Io	73.95	74.38
Sr	25.84	25.62
	99.79	100.00

Chaleur de dissolution dans l'eau vers 12° :

$$\left.\begin{array}{l}20,21\\20,71\end{array}\right\} 20^{Cal},46$$

Soit environ $20^{Cal},5$ pour SrI^2.

Connaissant la chaleur de formation à partir des éléments et dans l'état dissous des iodures de strontium et de baryum, on en déduit :

1° Chaleur de formation de BaI^2 solide à partir des éléments (x représentant la chaleur d'oxydation du baryum) :

	Cal
Ba sol. + I^2 gaz = BaI^2 sol. dégage.......	x + 13,7
Ba sol. + I^2 sol. = BaI^2 sol. dégage......	x + 2,9

2° Chaleur de formation de SrI^2 solide à partir des éléments :

	Cal
Sr sol. + I^2 gaz = SrI^2 sol. dégage.........	+123,1
Sa sol. + I^2 sol. = SrI^2 sol. dégage........	+112,3

N° 82. — Recherches sur les chaleurs de combinaison du mercure avec les éléments; par M. Raoul VARET.

Les recherches que je poursuis sur les sels de mercure m'ont conduit à déterminer la chaleur de combinaison du mercure avec les éléments. Ces réactions ont été l'objet de nombreuses mesures, mais les résultats obtenus par les divers savants qui se sont occupés successivement de cette question sont très divergents.

Jusque dans ces dernières années, on admettait les valeurs déterminées par M. Thomsen, à l'aide d'une méthode dans laquelle il utilisait comme réaction calorimétrique la réduction par l'acide sulfureux de l'azotate mercureux à l'état de mercure métallique.

De ces expériences, ce savant déduisit, en particulier pour la chaleur de formation de HgI^2 rouge cristallisé à partir des éléments pris dans leur état actuel, la valeur de $34^{cal},31$, et pour $HgBr^2$ solide, à partir des composants liquides, le nombre $50^{cal},55$.

En 1888, Nernst détermina directement la chaleur de formation du bromure mercurique avec le brome et le mercure libres, et obtint la valeur de $40^{cal},5$, qui diffère de la précédente de 10^{cal}; il en déduisit pour HgI^2 rouge cristallisé $24^{cal},3$.

A la même époque, Thomsen calcula la valeur d'iodurationdu mercure, en traitant l'azotate mercureux par une solution d'iodure de potassium qui décompose ce sel en mercure métallique qui se précipite, et sel mercurique qui se dissout, en faisant la double décomposition avec l'iodure de potassium. Puis, répétant la même expérience, mais cette fois en additionnant la solution d'iodure de potassium, d'iode en excès. Tout le mercure est alors transformé en iodure. La différence des valeurs obtenues dans ces deux essais permet de calculer la chaleur de combinaison de l'iode avec le mercure, en y joignant la chaleur de dissolution de l'iode et celle de l'iodure de mercure dans l'iodure de potassium. M. Thomsen obtint ainsi pour HgI^2 rouge solide $25^{cal},64$, résultat qu'il ne donna que comme une première approximation.

Dans ce travail, je me suis proposé de mesurer directement, ce qui n'avait pas encore été fait, la chaleur de combinaison du mercure avec l'iode. J'ai aussi déterminé la chaleur de bromuration du même métal. Le nombre que j'ai obtenu dans ce dernier cas est très voisin de celui trouvé par M. Nernst. C'est là une confirmation que l'on ne trouvera pas inutile, si l'on veut bien se rappeler la diversité des valeurs que l'on a adoptées successivement

pour les données thermo-chimiques relatives aux sels de mercure.

I. *Iodure mercurique.* — Pour déterminer la chaleur de combinaison du mercure avec l'iode, j'ai utilisé, sur les conseils de M. Berthelot, la propriété que possède le mercure de se dissoudre dans une solution concentrée d'iodure de potassium iodurée. Dissolution qui peut être rendue assez rapide par une trituration énergique du mercure.

Voici comment il convient d'opérer :

Au centre d'un calorimètre de platine de 600cc à soudures autogènes afin d'éviter la présence de l'or, on place un tube à réaction en verre de 60cc de capacité environ, à fond rond très résistant. A un centimètre de l'extrémité inférieure de ce tube on a soufflé latéralement, deux ampoules minces qui pourront être brisées aisément afin de permettre de diluer le contenu du tube dans l'eau du calorimètre de platine. Ce dernier contient 500cc d'eau distillée et celui en verre un certain volume d'une solution concentrée d'iodure de potassium 3KI = 550cc additionnée d'un certain poids d'iode. Quand le système est en équilibre de température, on note comme à l'ordinaire la marche du thermomètre pendant quinze minutes puis on introduit dans le calorimètre interne un poids déterminé de mercure que l'on triture vivement. La température s'élève quand on juge qu'un poids suffisant de mercure a été dissous et que l'ascension du thermomètre se ralentit, on casse les ampoules latérales du calorimètre de verre afin de diluer son contenu dans l'eau du calorimètre de platine. On prend bien soin que la totalité du mercure non attaqué reste dans le fond du calorimètre de verre. L'expérience terminée ce mercure sera recueilli, lavé, séché dans le vide et pesé. Le poids total du mercure introduit au début étant connu, on en déduira par différence la quantité de métal qui est entré en combinaison.

L'effet thermique mesuré dans ce premier essai comprend la chaleur dégagée par la dissolution du mercure dans la solution iodurée, moins la chaleur absorbée par la dilution de la liqueur ainsi engendrée. Cette dernière est mesurée dans une seconde expérience. La somme de ces quantités fournit la chaleur de dissolution du mercure dans l'iodure de potassium ioduré en solution étendue. On mesure ensuite les chaleurs de dissolution de l'iodure mercurique rouge cristallisé et de l'iode libre, dissous successivement, et dans les mêmes conditions. On possède alors toutes les données nécessaires au calcul de la chaleur de formation de l'iodure mercurique rouge à partir des éléments pris dans leur état actuel.

J'ai fait un grand nombre de déterminations dans lesquelles les

poids de mercure dissous ont varié de 2 à 4 grammes. Je ne rapporterai ici que deux couples d'expériences, qui représentent la moyenne des autres, et pour chacune desquelles les poids de mercure dissous étaient voisins, de sorte qu'elles se contrôlent deux à deux.

A. Poids de mercure, $3^{gr},4460$; iode, $9^{gr},53$; solution KI, $41^{cc},3$.
Hg liq. + 4,36I diss. + 13,1KI diss.
= HgI^2 diss. + 2,36I diss. + 13,1KI diss. dégage ... $+30^{Cal},8$

B. Poids de mercure, $3^{gr},4400$; iode, $9^{gr},53$; solution KI, $41^{cc},3$.
Hg liq. + 4,36I diss. + 13,1KI diss.
= HgI^2 diss. + 2,36I diss. + 13,1KI diss. dégage... $+30^{Cal},6$

C. Poids de mercure, $5^{gr},0000$; iode, $12^{gr},7$; solution KI, 50^{cc}.
Hg liq. + 5I diss. + 13,63 KI diss.
= HgI^2 diss. + 3I diss. + 13,63KI diss. dégage..... $+30^{Cal},45$

D. Poids de mercure, $4^{gr},0055$; iode, $12^{gr},7$; solution KI, 50^{cc}.
Hg liq. + 5I diss. + 13,63KI diss.
= HgI^2 diss. + 3I diss. + 13,63KI diss. dégage..... $+30^{Cal},60$

De ces deux expériences on déduit comme moyenne générale $30^{c},61$ les valeurs extrêmes ayant varié de + $30^{c},80$ à + $30^{c},45$ pour

Hg liq. + nI diss. + mKi diss. = HgI^2 diss. + $(n-2)$I diss. + mKI diss.

A la même température et dans les mêmes conditions j'ai trouvé que :

La dissolution de I^2 dans 13KI ét. absorbait.................. —0,22
La dissolution successive de HgI^2 dans 13KI ét. + 3I dégageait.. +5,7

De toutes ces expériences on déduit :

Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 crist. rouge dégage....... $+24^{Cal},7$

II. *Bromure mercurique.* — J'ai déterminé la chaleur de formation du bromure mercurique, en faisant agir un excès de brome sur un poids donné de mercure (voisin de 10^{gr}). La réaction était effectuée au sein d'un calorimètre de verre sous une couche d'eau afin d'éviter la volatilisation du brôme. Ce calorimètre de verre était placé au sein d'un grand calorimètre de platine contenant 900 grammes d'eau distillée. Dans un second essai on mesurait l'effet thermique dû à l'action du brôme en excès sur le bromure mercurique formé et à la dissolution d'une petite quantité de ce dernier dans l'eau du calorimètre de verre.

J'ai ainsi trouvé que :

$$Hg \text{ liq.} + Br^2 \text{ liq.} = HgBr^2 \text{ sol. dégage} \ldots\ldots \quad +40^{Cal},7$$

Ce qui concorde avec l'expérience de M. Nernst.

III. *Oxyde mercurique.* — De ces résultats et de ceux obtenus par M. Berthelot pour la neutralisation des hydracides par l'oxyde de mercure, on déduit :

$$Hg \text{ liq.} + O \text{ gaz} = HgO \text{ sol. dégage} \ldots\ldots\ldots \quad +21^{Cal},3$$

IV. *Chlorure mercurique.* — Sachant, d'après les expériences de M. Berthelot que la neutralisation de l'oxyde de mercure par l'acide chlorhydrique étendu dégage $18^{c},9$ vers 15° on en déduit :

$$Hg \text{ liq.} + Cl^2 \text{ gaz} = HgCl^2 \text{ sol. dégage} \ldots\ldots \quad +49^{Cal},8$$

N° 83. — Sur l'état amorphe des corps fondus ; par M. C. TANRET.

Tous les corps cristallisés qu'on a fondus ne recristallisent pas en se solidifiant ; certains restent amorphes et beaucoup, qui cristallisent dans les conditions ordinaires, le deviennent également, si on les refroidit plus ou moins brusquement. Parmi les corps cristallisés que la fusion fait ainsi passer à l'état amorphe, je citerai les pentacétines du glucose et les hexacétines des inosites actives. C'est, du reste, en étudiant ces éthers que j'ai fait les remarques qui suivent :

1° Les pentacétines du glucose cristallisent en aiguilles fines et légères, comme le sulfate de quinine, tandis que les cristaux des hexacétines de la racémo-inosite et des inosites actives sont durs et assez volumineux. Or, lorsqu'on fond dans un tube effilé ces corps si différents de cohésion et d'aspect, puis qu'on laisse refroidir la masse fondue, aucun d'eux ne cristallise : les uns et les autres se solidifient en restant amorphes.

2° Si l'on prend le point de fusion de ces acétines ainsi devenues amorphes, on le trouve considérablement inférieur à celui des corps cristallisés. L'acétine β du glucose fond maintenant vers 35° (1), alors que cristallisée elle fondait à 86° ; les acétines α et γ

(1) La fusion des corps amorphes n'est généralement pas aussi nette que celle des corps cristallisés ; aussi devrait-on dire quelquefois *point de ramollissement* plutôt que *point de fusion*.

fondent vers 50°, au lieu de 130° et 111°; celles des inosites actives et de la racémo-inosite, vers 52° et 60°, au lieu de 96° et 111°.

3° En maintenant fondues les acétines α et γ amorphes, on voit, au bout de quelques minutes, des cristaux apparaître dans la masse, puis, peu à peu, le tout cristallise. Pour les fondre de nouveau, il faut les chauffer jusqu'au point de fusion des corps cristallisés, soit α à 130°, et γ à 111°. A 100°, cette transformation des acétines α et γ amorphes en acétines cristallisées est plus rapide : elle se fait en quatorze à quinze secondes. Elle s'effectue aussi sans qu'il soit nécessaire de les fondre, quand on les chauffe doucement pendant plus ou moins longtemps. Quant à celle des autres acétines amorphes dont le point de fusion s'est le plus abaissé, elle est beaucoup plus lente : leur cristallisation ne commence qu'après un séjour de sept à huit heures dans une étuve chauffée à 60°.

Ces corps amorphes reviennent également à leur état primitif quand on les fait entrer en dissolution. La cristallisation des pentacétines α et γ est presque instantanée au contact de l'alcool; mais elle est moins rapide avec la pentacétine β, ce qui permet de faire une jolie expérience, fondée sur la grande différence de solubilité dans l'alcool du corps amorphe et du corps cristallisé. On fond dans un petit tube un gramme d'acétine β, qu'on étale bien sur les parois pendant le refroidissement; puis, dans le tube ainsi préparé et tapissé d'un vernis transparent, on verse quelques centimètres cubes d'alcool à 95° et on agite. L'acétine se dissout en donnant une liqueur limpide; mais, au bout d'une dizaine de minutes, quelques aiguilles commencent à apparaître, elle se trouble de plus en plus et, un quart d'heure après, elle se prend en masse. Le tube peut alors être renversé sans qu'il s'en échappe une goutte de liquide.

4° Ce passage des acétines de l'état amorphe à l'état cristallisé se fait avec un dégagement de chaleur très notable. On l'a constaté de la manière suivante :

On met quelques grammes d'acétine α, avec un thermomètre sensible, dans un petit tube qu'on porte dans un bain de paraffine, chauffé un peu au-dessus de 130°. Quand l'acétine est bien fondue, on retire le tube, on le laisse refroidir jusqu'à 100°, et tout aussitôt on le plonge dans l'eau bouillante. On voit alors le thermomètre descendre d'un ou deux degrés, puis, en moins de trois minutes, monter à 106°, où il se maintient jusqu'à ce que l'acétine soit complètement cristallisée.

C'est là une répétition exacte de l'expérience classique qui consiste à porter dans une étuve chauffée à 98° du soufre mou, au mi-

lieu duquel on a placé la boule d'un thermomètre; celui-ci monte en quelques instants à 110°, pendant que le soufre redevient jaune. L'acétine et le soufre mou se sont donc comportés de la même manière, en dégageant la quantité de chaleur de fusion qu'ils avaient retenue, d'où il résulte qu'il n'y a aucune différence entre les modifications allotropiques du corps simple et les états amorphe et cristallisé de l'acétine, et, ajouterai-je en généralisant, de tous les corps peut-être, qu'on peut obtenir indifféremment amorphes et cristallisés. Or, ces corps, ainsi devenus amorphes (1), recristallisent avec dégagement de chaleur quand on les chauffe, les uns, comme la mannite et la santonine, dès que le tube qui les contient touche l'eau bouillante, les autres, comme les acétines, au bout d'un temps qui peut, on l'a vu, être quelquefois très long.

On peut se demander si ces corps amorphes ont le même poids moléculaire que les corps cristallisés. Mais leur rapide transformation en solution ne permet guère de trancher la question. J'ai tenté néanmoins un essai cryoscopique sur la pentacétine γ amorphe dissoute dans l'acide acétique; il a donné $M=390$, soit le chiffre théorique. Dans ce cas, le poids moléculaire n'avait donc pas changé.

La même objection pouvant s'appliquer à la prise du pouvoir rotatoire, j'ai examiné au polarimètre la pentacétine fondue et coulée entre deux lames de verre. J'ai ainsi obtenu $a=+3°,5$, pour une épaisseur de $0^m,0025$, ce qui, avec $d=1,40$ (approximativement), donne $a_D=+100$. Le corps cristallisé ($a_D=+101°,75$) et le corps amorphe ont donc ici le même pouvoir rotatoire.

Une de ces curieuses cristallisations sous l'influence de la chaleur est celle du glucose anhydre dont le point de fusion, qui est à 144°, tombe à 75° pour le corps fondu et amorphe. Si l'on porte quelques grammes de ce dernier dans une étuve chauffée à 105°, des cristaux apparaissent déjà au bout de quatre heures, et après douze heures la cristallisation est à peu près complète.

Ces faits sont conformes à cette relation générale et qui rencontre peu d'exceptions, d'après laquelle, parmi les états des corps préalablement fondus, le plus stable est l'état cristallisé.

Je rappellerai que M. Berthelot avait déjà montré que l'état du chloral récemment fondu, malgré son apparence cristallisée, n'était pas le même qu'avant la fusion, sa chaleur spécifique étant alors quatre fois plus grande que la chaleur spécifique vraie, et la cha-

(1) Mes expériences n'ont porté que sur des corps organiques.

leur dégagée pendant la solidification n'étant que moitié de la chaleur absorbée pendant la fusion. « Cette identité d'état, ajoutait M. Berthelot, n'existe probablement pas davantage pour la plupart des substances dont l'état physique se rapproche de celui du camphre, des cires et des résines (1). » Ces vues reçoivent ainsi une grande extension des faits qui viennent d'être exposés.

Une autre conclusion pratique à tirer de ces remarques, c'est que si l'on veut prendre un point de fusion en se servant d'un tube effilé, il faut introduire dans celui-ci le corps cristallisé, et non fondu, comme on le recommande quelquefois à tort. On devra donc employer un tube nouveau chaque fois qu'on recommencera l'opération.

N° 84. — Superposition des effets optiques des divers carbones asymétriques dans une même molécule active (II); par **MM. Ph.-A. GUYE** et **M. GAUTIER.**

PARTIE THÉORIQUE.

Dans une précédente communication (2), nous avons montré que les deux carbones asymétriques de l'oxyde d'amyle actif agissent chacun sur la lumière polarisée, comme si tout le reste de la molécule était inactif, et que leurs effets s'ajoutent algébriquement.

Des recherches faites sur le valérate d'amyle et sur l'amylglycolate d'amyle nous ont démontré que les mêmes règles s'appliquent lorsque les deux carbones asymétriques sont différents (3).

Il existe un valérate d'amyle actif représenté par la formule

$$\text{I} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! \overset{*}{C}H\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}\overset{*}{C}H \!<\!\! \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix},$$

dans laquelle les deux carbones asymétriques sont marqués du signe *.

Si les principes que nous avons énoncés sont exacts, l'action exercée sur la lumière polarisée par un éther de la formule I doit être très approximativement égale à la somme de deux déviations polarimétriques, à savoir : l'une produite par un valérate d'amyle

(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 1, p. 283.

(2) Guye et Gautier, *Comptes rendus*, t. 119, p. 740; *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 1178; 1894.

(3) Nous avons déjà présenté une note sommaire sur ce point dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 3 décembre 1894.

n'ayant qu'un carbone asymétrique, celui de l'acide valérique : tel serait l'éther

$$\text{II} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}\overset{*}{C}H \!<\! \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} ;$$

l'autre produite par un valérate d'amyle à un seul carbone asymétrique, celui de l'alcool amylique ; tel serait l'éther

$$\text{III} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! \overset{*}{C}H\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2.$$

L'éther de la formule III a été récemment préparé et ses propriétés optiques ont été décrites (1) ; il tourne de $\alpha_D = +1°,08$ pour $L = 0^{dcm},5$.

Ce corps ayant été obtenu au moyen du même alcool amylique que celui dont nous avons fait usage, nous n'avions plus à préparer que l'éther de formule II ; dans ce but, nous avons fait réagir l'acide valérique actif (provenant de l'oxydation de l'alcool amylique) avec l'alcool isoamylique inactif

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH,$$

que nous avons déjà mentionné dans notre précédente communication. Examiné au polarimètre, l'éther de la formule II donne une déviation $\alpha_D = +4°,26$ pour $L = 0^{dcm},5$.

La somme de ces deux déviations, soit

$$\alpha_D = +1,08 + 4,26 = +5°,34 \text{ pour } L = 0^{dcm},5,$$

doit être égale à la rotation produite par le valérate d'amyle à deux carbones asymétriques de la formule I.

Le nombre que l'on obtient ainsi ne représente cependant qu'une valeur approchée, car les radicaux amyle inactif ou valéryle inactif n'ont pas identiquement la même structure que les radicaux isomères actifs ; nous ne revenons pas autrement sur ce point déjà signalé dans notre précédente communication.

Nous avons donc cherché à évaluer autrement l'activité attribuable à chaque carbone asymétrique par un procédé analogue à celui que nous avons suivi pour l'oxyde d'amyle, et qui consiste à

(1) Guye et Chavanne, *Comptes rendus*, t. 119, p. 906.

masquer alternativement l'effet optique des deux carbones asymétriques du valérate d'amyle de formule I. Dans ce but, nous avons préparé un premier valérate d'amyle par l'action de l'acide valérique actif sur l'alcool amylique racémisé ; on obtient ainsi un éther qui imprime au plan de la lumière polarisée une rotation $\alpha_D = +4°,40$ pour $L = 0^{dcm},5$. Puis nous avons fait l'opération inverse, qui consiste à faire réagir l'acide valérique racémisé sur l'alcool amylique actif ; on isole ainsi un second éther qui donne au polarimètre une déviation $\alpha_D = +1°,22$ pour $L = 0^{dcm},5$.

Les éthers que l'on prépare ainsi sont, en réalité, des mélanges de deux éthers qui ne peuvent être séparés par distillation ; mais il est évident que ces mélanges doivent se comporter au polarimètre comme si l'on avait annulé une fois l'effet d'un carbone asymétrique, l'autre fois l'effet du second carbone asymétrique du valérate d'amyle de la formule I.

La somme de ces deux déviations, soit

$$\alpha_D = +1,22 + 4,40 = +5,62 \text{ pour } L = 0^{dcm},5,$$

représentera une seconde valeur de la déviation produite par l'éther de la formule I.

Il nous restait enfin à préparer celui-ci. C'est ce que nous avons fait en mettant en réaction l'alcool amylique actif et l'acide valérique actif. Nous avons isolé ainsi un valérate d'amyle qui donnait au polarimètre une déviation de $\alpha_D = +5°,32$ pour $L = 0^{dcm},5$. Aux erreurs d'expérience près, ce résultat confirme les deux valeurs $+5,34$ et $+5,62$ pour $L = 0^{dcm},5$, déterminées par voie indirecte.

Une seconde vérification nous a été fournie par l'étude de l'amylglycolate d'amyle répondant à la formule

$$\text{IV} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle \overset{*}{C}H\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}\overset{*}{C}H \langle \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}$$

dans laquelle les deux carbones asymétriques sont accompagnés du signe *.

La déviation polarimétrique que peut donner un corps de la formule IV doit être égale, approximativement, à la somme de deux déviations, soit : l'une produite par un corps actif de la formule

$$\text{V} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle \overset{*}{C}H\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} ;$$

l'autre produite par un corps actif de la formule

$$\text{VI} \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}\overset{*}{C}H\!<\!\!\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}.$$

Les corps représentés par les formules V et VI ne possèdent plus qu'un seul carbone asymétrique, marqué du signe *.

Nous avons cherché à vérifier ces déductions, non pas en préparant les corps de formule V et VI, mais, ce qui revient à peu près au même, en introduisant le radical amyle racémique dans l'hydroxyle alcoolique de l'acide glycolique, le radical amyle actif étant lié au carboxyle, ou vice-versa. Expérimentalement, ce résultat est atteint en faisant réagir le chloracétate d'amyle actif sur l'amylate sodique racémisé ; on obtient ainsi un éther dont les propriétés optiques doivent être très voisines de celles qu'aurait l'éther de formule VI ; la déviation polarimétrique était : $\alpha_D = +0°,36$ pour $L = 0^{dcm},5$. Puis, nous avons fait l'opération inverse en faisant réagir sur l'amylate sodique actif le chloracétate d'amyle racémisé ; ce second corps tournait de $\alpha_D = +1°,13$ pour $L = 0^{dcm},5$.

La somme de ces deux déviations, soit

$$\alpha_D = +0,36 + 1,13 = +1°,49 \text{ pour } L = 0^{dcm},5,$$

doit être égale à la rotation polarimétrique produite par l'éther de formule IV. Ayant enfin préparé ce dernier par réaction du chloracétate d'amyle actif sur l'amylate sodique actif, nous avons trouvé, en effet : $\alpha_D = +1°,39$ pour $L = 0^{dcm},5$, résultat qui, aux erreurs d'expériences près, confirme la valeur $+1,49$ déterminée *à priori*.

Les vérifications ci-dessus concernent les déviations polarimétriques, c'est-à-dire données directes de l'observation.

En raison des valeurs si voisines trouvées pour les densités des éthers isomères qui viennent d'être mentionnés, la même vérification peut se faire sur les pouvoirs rotatoires spécifiques. On trouve, en effet, les rotations suivantes :

Valérates d'amyle.	$[\alpha]_D$.
Éther de formule II	+ 9,96
Éther de formule III	+ 2,52 (1)
Somme	+12,48

(1) Guye et Chavanne, *loc. cit.*

Les mêmes éthers, partiellement racémiques, donnent :

Éther de formule II	+10,11
Éther de formule III	+ 2,83
Somme	+12.94

L'éther de formule I, à deux carbones actifs, a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +12{,}32$.

Les amylglycolates d'amyle conduisent, d'autre part, aux relations suivantes :

Amylglycolates d'amyle.	$[\alpha]_D$.
Éther de formule V	+ 2,48
Éther de formule VI	+ 0,78
Somme	+ 3,24

L'amylglycolate d'amyle IV, à deux carbones actifs, a un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +3{,}02$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Valérate actif d'isoamyle inactif

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}\overset{*}{C}H \langle \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} .$$

L'acide valérique actif provient de la maison Claudon, à Paris, où il a été préparé par oxydation du même alcool amylique actif que celui employé pour ces recherches. Il donnait une déviation $\alpha = +12{,}26$ pour $L = 1$ décimètre.

L'alcool isoamylique a été préparé par le procédé que nous avons décrit antérieurement (1).

Le valérate d'isoamyle a été enfin obtenu en chauffant 10 grammes d'acide actif avec 20 grammes d'alcool isoamylique, le tout additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. Après une première rectification dans laquelle on recueille ce qui passe au-dessus de 160°, on enlève l'excès d'alcool amylique avec l'anhydride phosphorique, et l'on soumet le produit à de nouvelles distillations fractionnées. Après deux rectifications, on obtient un éther dont le pouvoir rotatoire reste sensiblement constant et qui passe à 185-187° (pression moyenne à Genève, $H = 720$). Il donne une déviation de $\alpha_D = +4{,}26$ pour $L = 0{,}^{dcm}5$. Sa densité est 0,857 à 17°. Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +9{,}96$.

(1) GUYE et GAUTIER, *Bull. Soc. chim.* (*loc. cit.*).

Valérate actif d'amyle racémique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}\overset{*}{C}H \!<\! \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}.$$

L'alcool amylique racémisé, préparé par le procédé que nous avons décrit, tournait de $\alpha = -0{,}01$ pour $L = 1$ décimètre.

L'éther valérique a été obtenu en chauffant pendant quatre heures $10^{gr},5$ d'alcool avec $12^{gr},7$ d'acide actif, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Après plusieurs rectifications effectuées au moyen du tube Hempel-Monnet, on recueille environ 6 grammes d'éther passant à 186-187° (H = 734), d'une densité de 0,870 à 17°. Il donne une déviation de $\alpha_D = +4{,}40$ pour $L = 0{,}5$. Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +10{,}11$.

Valérate racémique d'amyle actif

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! \overset{*}{C}H\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH \!<\! \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}.$$

L'alcool, préalablement racémisé et ne donnant aucune déviation appréciable au polarimètre de Wild (nous n'avions pas alors à notre disposition l'excellent instrument système Lippich, qui nous a servi pour toutes nos autres mesures), a été transformé en acide valérique racémique par le mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique (103 p. d'alcool, 125 gr. de $K^2Cr^2O^7$, 425 gr. d'eau et 170 gr. H^2SO^4 dans 100 gr. d'eau).

L'acide ainsi obtenu et soigneusement rectifié a servi à préparer l'éther amylique, préparation effectuée sur 8 grammes d'acide et 7 grammes d'alcool, comme la précédente. On recueille $7^{gr},5$ de valérate d'amyle passant à 185-187°, d'une densité de 0,862 à 20°, et donnant une déviation polarimétrique $\alpha_D = +1{,}22$ pour $L = 0^{dcm},5$. Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +2{,}83$.

Valérate actif d'amyle actif

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! \overset{*}{C}H\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}CO\text{-}\overset{*}{C}H \!<\! \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix}.$$

Cet éther a été préparé en chauffant à l'ébullition, pendant quatre heures, 18 grammes d'acide valérique actif avec 15 grammes d'alcool amylique actif, en suivant exactement le mode opératoire indiqué plus haut. Après deux distillations fractionnées, on a re-

cueilli 8 grammes d'éther passant à 186-188° (H = 733,5), d'une densité de 0,863 à 18°, et donnant une déviation polarimétrique de $\alpha_D = +5°,32$ pour $L = 0^{dcm},5$. Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +12,32$.

a-Amylglycolate d'amyle inactif (1)

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > \overset{*}{C}H-CH^2-O-CH^2-CO-O-CH^2-CH < \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} .$$

Dans 55 grammes d'alcool amylique actif, on dissout à froid $2^{gr},5$ de sodium ; on ajoute peu à peu à cette solution 18 grammes de chloracétate d'amyle racémique obtenu en éthérifiant l'acide monochloracétique avec l'alcool amylique racémisé ; ce dernier éther bout à 187-189°.

Après un ou deux jours de repos, on lave à l'eau le produit de la réaction, afin de dissoudre le chlorure de sodium formé ; le liquide qui surnage est desséché sur du carbonate de potasse sec, puis fractionné. Après deux rectifications, on obtient un éther passant à 249-251°, de densité 0,917 à 19°, et donnant une déviation polarimétrique $\alpha_D = +1°,13$ pour $L = 0^{dcm},5$. Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +2,48$.

r-Amylglycolate d'amyle actif

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > CH-CH^2-O-CH^2-CO-O-CH^2-\overset{*}{C}H < \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} .$$

L'opération précédente, exécutée entre le chloracétate d'amyle actif et l'amylate sodique racémisé, permet d'isoler un éther passant après rectification à 254-255°, de densité 0,923 à 18°,5, donnant une déviation $\alpha_D = +0°,36$ pour $L = 0^{dcm},5$. Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 0,78$.

a-Amylglycolate d'amyle actif

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > \overset{*}{C}H-CH^2-O-CH^2-CO-O-CH^2-CH < \begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} .$$

La préparation de cet éther a été exécutée dans les mêmes conditions que celle du premier éther isomère notamment en ce qui concerne la dissolution du sodium dans l'alcool amylique. Ce

(1) Les lettres *a* ou *r* placées avant le mot *amyl* indiquent que le radical est *actif* ou *racémisé*.

dernier point est important, car si l'on opère cette dissolution en solution plus concentrée, on ne peut éviter une racémisation partielle de l'alcool, dont l'activité n'est plus comparable avec celle du premier de ces éthers amylglycoliques, ce qui peut conduire à des résultats erronés. Nous nous en sommes assurés par une expérience directe.

Ce troisième éther bout à 249-251°; sa densité est de 0,922 à 20°; il donne une déviation polarimétrique $\alpha_D = +1°,39$ pour $L = 0^{dcm},5$. Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +3,02$.

(Genève, laboratoire de chimie de l'Université.)

N° 85. — Contribution à l'étude de la dissociation des sels actifs en solution; par MM. Ph.-A. GUYE et B. ROSSI.

On sait d'après les recherches de M. Oudemans (1) que les sels des acides actifs monobasiques ont tous le même pouvoir rotatoire lorsqu'on les examine en solution suffisamment étendue.

Mais la déviation moyenne ainsi obtenue est généralement différente de celle observée sur la solution contenant l'acide seul, au même degré de dilution.

L'interprétation la plus simple qui ait été donnée de ces faits est celle de M. Oswald (2); d'après ce savant, les sels métalliques dissous étant en majeur partie décomposés en ions, l'élément actif agissant sur la lumière polarisée n'est plus que l'ion acide ; celui-ci est le même, quel que soit le métal avec lequel il était primitivement combiné.

D'autre part, le fait que l'acide pur donne généralement une déviation polarimétrique différente, n'a rien qui doive surprendre.

Il doit, au contraire, en être ainsi; en effet, si l'on tient compte des résultats donnés par les observations cryoscopiques et les mesures de conductibilité électrique, il faut admettre que les acides organiques sont généralement peu dissociés en ions, alors qu'à la même concentration, leurs sels, et surtout leurs sels alcalins, le sont presque totalement. De là la différence entre la déviation observée sur la solution acide et sur les solutions des sels. Dans le premier cas, on mesure le pouvoir rotatoire de l'acide; dans le second, celui d'un ion actif.

D'ailleurs, si cette manière de voir est juste, le pouvoir rotatoire

(1) OUDEMANS, *Rec. trav. chim. des Pays-Bas*, p. 1, 18 et 184.

(2) OSWALD, *Lehrb. d. allg. Chem.*, t, 1, p. 18. — Voir aussi MEYERHOFFER, *Stéréochimie*, 1892, p.

de l'acide doit se rapprocher de celui des sels à mesure que la dilution augmente, celle-ci ayant pour effet d'augmenter la dissociation en ions. Une élévation de température produira le même résultat. C'est en réalité le cas, ainsi que M. Ostwald et M. Van't Hoff en ont cité déjà plusieurs exemples (1).

Ces résultats sont confirmés plus ou moins complètement par un ensemble de recherches récentes qui conduisent toutes aux mêmes conclusions. Ce sont les travaux de MM. Sonnenthal et Pribram (2), de M. Cerkez (3), de M. Fayollat (4), de M. Carrera (5), de M. Hädrich (6), de M. Walden (7). Il en est de même de plusieurs autres travaux cités par M. Walden, bien que leurs auteurs n'aient pas toujours interprété leurs expériences dans le même sens.

Il nous a paru cependant encore intéressant de soumettre à une vérification de ce genre l'acide valérique, un des acides actifs dont la constitution est parmi les plus simples, qui ne présente aucune fonction alcoolique susceptible d'amener des perturbations dans les variations du pouvoir rotatoire, perturbations sur lesquelles M. Wislicenus (8) avait déjà attiré l'attention à propos de l'acide lactique, et dont M. Van't Hoff a montré la généralité à propos des acides maliques, tartriques, glycériques, etc. (9).

Pouvoir rotatoire des valérates alcalins dissous dans l'eau.

Nous avons préparé une première solution d'acide valérique dans l'eau contenant 2gr,46 dans 100 centimètres cubes. Au polarimètre, cette solution donnait une déviation de $\alpha_D = +2°,56$ pour $L = 6$ décimètres, d'où l'on déduit $[\alpha]_D = +17,3$ pour pouvoir rotatoire de l'acide valérique en solution dans l'eau.

L'acide pur avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +13,64$. Pour justifier cette différence entre les deux résultats, on peut invoquer, non seulement la dissociation électrolytique, mais peut-être aussi le fait que l'acide liquide est partiellement polymérisé, ainsi que

(1) Van't Hoff, *Lagerung der Atome im Räume*, 1894, p. 100 à 109.
(2) Sonnenthal, *Zeit. f. phys. Ch.*, t. 9, p. 686. — Voir Pribram, *Monatshefte*, t. **14**, p. 742.
(3) Cerkez, *Comptes rendus*, t. **117**, p. 174.
(4) Fayollat, *Comptes rendus*, t. **117**, p. 630.
(5) Carrera, *Zeit. f. phys. Ch.*, t. **14**, p. 562.
(6) Haedrich, *Zeit. f. phys. Ch.*, t. **12**, p. 476.
(7) Walden, *Zeit. f. phys. Ch.*, t. **15**, p. 196.
(8) Wislicenus, *Liebig's Ann.*, t. **167**, p. 302.
(9) Van't Hoff, *Lagerung*, etc., 1894.

cela résulte des mesures de MM. Ramsay et Shields (1) sur les acides gras.

Diverses portions de la solution contenant 2gr,06 d'acide dans 100 centimètres cubes, exactement mesurées, ont été additionnées de quantités équivalentes des carbonates de lithium, sodium, potassium et rubidium pesés à l'état sec; l'acide carbonique est chassé en chauffant quelques instants. Ces solutions qui contiennent ainsi des quantités équimoléculaires des valérates de lithium, sodium, potassium, rubidium, ont été examinées au polarimètre.

D'après les considérations développées plus haut, il était à prévoir qu'elles devaient donner à peu près les mêmes déviations. C'est, en effet, ce que prouvent les observations suivantes. On remarquera que les densités des diverses solutions sont à peu près les mêmes; il n'y a donc pas de perturbation à redouter de ce chef.

SELS.	SEL dans 100cc de solution.	ACIDE dans 100cc de solution.	DENSITÉS.	DÉVIATIONS pour L = 6dcm.	ROTATION SPÉCIFIQUE calculée sur le sel.	ROTATION SPÉCIFIQUE calculée sur l'acide.
Valérate de lithium...	2,493	2,46	1,003	+1,30	+8,0	+ 8,5
— de sodium...	2,860	2,46	1,009	+1,24	+7,2	+ 8,8
— de potassium.	3,232	2,46	1,009	+1,24	+6,4	+ 8,9
— de rubidium..	4,307	2,46	1,022	+1,41	+5,4	+10,1

Les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_D$ ont été calculés : 1° sur la quantité de sel contenue dans la solution; 2° sur la quantité d'acide valérique contenue à l'état d'ion valérique $C^5H^9O^2$ en supposant une dissociation totale.

Cette presque identité des déviations chez des composés dont l'élément métallique varie comme les poids atomiques du lithium et du rubidium, soit comme 7 et 85, est certainement remarquable; elle l'est d'autant plus que, chez les éthers de l'acide valérique, le remplacement d'un groupe méthyle par un groupe éthyle suffit pour faire varier le pouvoir rotatoire de plus de 3 unités (2).

	$[\alpha]_D$.
Valérate de méthyle	+16.83
— d'éthyle	+13.44
— de propyle	+11.68

(1) Ramsay et Shields, *Zeit. phys. Ch.*, t. **12**, p. 433.

(2) Guye et Chavanne, *Comptes rendus*.

Les trois premiers sels (Li, Na, K) sont évidemment les plus dissociés ; on en déduit la valeur moyenne $[\alpha]_D = + 8,8$ pour l'ion valérique tandis que la rotation spécifique de l'acide valérique, telle qu'elle résulte d'observations faites sur une solution aqueuse au même degré de concentration, est $[\alpha]_D = + 17,3$, soit environ le double. D'après les considérations que nous avons développées plus haut, l'acide valérique n'est presque pas dissocié en ions, du moins dans les conditions de dilution des solutions qui ont servi à faire ces mesures polymétriques. Mais il est alors à prévoir que la rotation spécifique de l'acide valérique mesurée sur ses dissolutions aqueuses, doit diminuer : 1° avec la dilution ; 2° avec une élévation de température, causes qui favorisent la dissociation en ions.

L'acide valérique est trop peu soluble dans l'eau pour se prêter à de nombreuses mesures polarimétriques à des degrés de concentration variés. Cependant les observations suivantes, exécutées avec beaucoup de soin, sur un échantillon d'acide valérique un peu moins actif que le précédent, démontrent que la dilution, aussi bien qu'une élévation de température, produisent bien l'effet indiqué par la théorie.

Acide valérique de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 12.02$.

	SUBSTANCE dans 100cc de solution.	DÉVIATIONS α.	LONGUEUR Ldcm.	ROTATION spécifique $[\alpha]_D$.
	gr	°		
A 25°	3,654	+3,118	6	+14,36
	1,094	+0,936	6	+14,20
A 18°	3,732	+1,09	2	+14,6
	1,239	+1,07	6	+14,4

Pouvoir rotatoire des valérates de bases organiques dissous dans l'eau.

Les bases organiques solubles dans l'eau donnent des abaissements cryoscopiques à peu près normaux. Nous avons vu qu'il en est de même de l'acide valérique.

Dans les solutions aqueuses des valérates de bases organiques, la dissociation en ions ne peut donc jouer qu'un rôle secondaire ; s'il y a dissociation, celle-ci sera surtout hydrolytique, en d'autres termes, le sel sera dissocié en acide et en base.

Ces conséquences des mesures cryoscopiques vont se traduire par les résultats suivants :

Si l'on prépare des solutions très étendues d'acide valérique neutralisé exactement par des bases de plus en plus faibles, telles que la diéthylamine, la pyridine et l'aniline, et si l'on ramène toutes les solutions au même volume, de façon que la quantité d'acide valérique contenue dans chacune d'elles soit la même, il est à prévoir que le valérate d'aniline sera plus dissocié que celui de pyridine, et ce dernier plus que le sel de diéthylamine.

Par conséquent les valeurs de $[\alpha]_D$, calculées sur l'acide, ou même sur le sel, devront se rapprocher d'autant plus de la rotation spécifique de l'acide dissous dans l'eau ($[\alpha]_D = +17,3$), que le sel est plus dissociable. C'est ce que confirment, en effet, les mesures suivantes :

SELS.	QUANTITÉ de sel en 0/0.	QUANTITÉ d'acide en 0/0.	ROTATION SPÉCIFIQUE $[\alpha]_D$	
			calculée sur le sel.	calculée sur l'acide.
Valérate d'aniline	4,68	2,45	6,30	12,04
— de pyridine	4,36	2,45	6,36	11,36
— de diéthylamine	4,23	2,44	4,99	8,77

Pouvoir rotatoire des valérates de bases organiques en solution dans l'alcool.

Nous avions pensé que les valérates de bases organiques en dissolution dans l'alcool donneraient des déviations différentes de celles observées sur les solutions aqueuses. L'expérience nous a conduits au résultat contraire, sauf en ce qui concerne le sel de diéthylamine.

SELS.	QUANTITÉ de sel en 0/0.	QUANTITÉ d'acide en 0/0.	DÉVIATION pour L = 6^{dcm}.
Valérate de diéthylamine	4,40	2,56	+1,06
— de pyridine	4,57	2,56	+1,66
— d'aniline	4,88	2,55	+1,67
— de diméthylaniline	5,58	2,55	+1,66
— de quinoléine	6,23	2,57	+1,66
— de phénylhydrazine	5,25	2,55	+1,62

L'identité des déviations observées permet de conclure que tous

ces sels, sauf celui de diéthylamine, sont presque totalement dissociés en solution alcoolique; c'est pourquoi nous avons jugé inutile de calculer les rotations spécifiques relatives aux sels; ces constantes n'auraient eu, en effet, aucune signification.

Nous avons du reste trouvé une preuve de cette dissociation en déterminant la déviation polarimétrique de l'acide valérique seul, dissous dans l'alcool au même degré de concentration :

Solution alcoolique d'acide valérique à 2.55 0/0 :

$$\alpha_D = +1,64 \text{ pour } L = 6^{dcm}.$$

Cette déviation peut être considérée comme identique à la valeur moyenne $+1,66$ trouvée plus haut.

Ces résultats nous paraissent avoir une certaine importance; en effet, il faudra, à l'avenir, renoncer à déterminer les pouvoirs rotatoires des sels organiques dans des dissolvants organiques en se bornant à neutraliser l'acide ou la base active dans un dissolvant organique.

Cet exemple de dissociation n'est, du reste, pas unique en son genre. M. Ghira (1) a montré récemment que les sels formés par les acides gras avec les bases organiques, en solution dans le benzène, se dissocient rapidement avec la dilution.

N° 86. — Sur le phosphate de chaux du lait; par M. L. VAUDIN.

Je me suis proposé de rechercher les conditions dans lesquelles le phosphate de chaux existe dans le lait; c'est le résumé des expériences que j'ai faites et des résultats que j'ai obtenus (2) que j'ai l'honneur de présenter à la Société chimique.

I. — L'acide citrique ayant été signalé comme faisant partie des éléments du lait, et ce corps pouvant jouer le rôle de dissolvant du phosphate de chaux, j'ai démontré sa présence dans le lait, en l'isolant du sérum clarifié, à l'état de sel plombique décomposant le précipité obtenu par H^2S, et dissolvant l'acide mis en liberté par un excès d'éther. Les cristaux obtenus ont été identifiés avec l'acide citrique par la détermination de la composition élémentaire, du point de fusion, de l'acidité, de l'action de la solution sur la lumière polarisée, et des caractères des sels.

Les proportions d'acide citrique contenu dans le lait des animaux sont variables avec les espèces, et, fait remarquable, il y a une

(1) Ghira, *Gazz. chim. ital.*, 1893 et 1894.

(2) *Annales de l'Institut Pasteur*, juillet et décembre 1894.

corrélation constante entre la richesse du lait en acide citrique et sa teneur en éléments phosphatés.

II. — Quand on filtre au tube poreux du lait frais, à une température de 0°, de manière qu'il ne subisse pas la fermentation lactique et qu'ensuite on chauffe le produit filtré, il se sépare du phosphate basique de chaux. Cette séparation est accompagnée d'une augmentation de l'acidité de la liqueur surnageante. Après refroidissement, si l'on agite le liquide, le précipité déposé se redissout.

III. — Ces données étant acquises, j'ai préparé, en m'appuyant sur les travaux de M. Duclaux sur les phosphates du lait (1), des solutions renfermant les sels minéraux qui existent dans le sérum lacté. Pour arriver à dissoudre le phosphate de chaux, il a fallu une proportion de citrate supérieure à celle correspondant à l'acide citrique trouvé dans le lait.

Les solutions ainsi obtenues, soumises à l'action de la chaleur, se comportent comme le lait filtré à 0°, sauf qu'il faut atteindre une température plus élevée pour que le phosphate de chaux se précipite.

Ces solutions contiennent cinq à six fois plus de citrate alcalin que le lait normal; cette circonstance m'a engagé à rechercher si d'autres éléments du lait ne contribuent pas à rendre soluble le phosphate de chaux.

En commençant cette étude, je me suis rappelé que les solutions sucrées dissolvent facilement la chaux, et que la présence des acides organiques fixes, des sucres, peut empêcher, ou au moins retarder, la précipitation par les alcalis de certains oxydes et de certains sels. La considération de ces faits m'a conduit à rechercher dans l'expérience suivante le rôle de la lactose associée aux citrates alcalins dans la solubilisation du phosphate de chaux.

IV. — On mélange équivalents égaux de phosphate de chaux gélatineux, de citrate de soude et de phosphate disodique, on ajoute au liquide trouble obtenu de la lactose pulvérisée, et on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse; on dessèche ensuite à l'étuve à air chaud.

Si les proportions des éléments acides et basiques qui entrent dans la préparation sont telles que le mélange traité par l'eau distillée donne un liquide neutre au tournesol, ce liquide chauffé légèrement s'éclaircit après quelques instants en donnant une solution opalescente. Pour arriver à ce résultat sans lactose, il aurait fallu

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, janvier 1893.

cinq ou six fois plus de citrate alcalin; le rôle du sucre de lait dans la dissolution du phosphate de chaux est donc de ce fait bien caractérisé.

Les solutions ainsi obtenues, filtrées au tube poreux, soumises à l'action de la chaleur, saturées de sels alcalins (chlorure de sodium, de potassium, sulfate de soude), se comportent d'une façon analogue aux solutions de matières albuminoïdes; enfin, chose très importante, l'analyse des précipités que les diverses influences font naître dans ces solutions, montre qu'ils sont formés de phosphate tribasique de chaux avec excès de chaux à l'état de citrate; et cette séparation est accompagnée d'une augmentation d'acidité de la liqueur surnageante. C'est ce que j'ai aussi constaté avec le lait filtré au tube poreux (II).

V. — L'ensemble de ces expériences me permet de formuler les conclusions suivantes :

1° Le lait contient de l'acide citrique à l'état de citrate alcalin qui contribue à maintenir en dissolution le phosphate de chaux qui est contenu dans cette sécrétion;

2° Cette dissolution n'a lieu que grâce au rôle important que joue dans ce phénomène la lactose en présence des citrates alcalins;

3° Toutes les influences qui peuvent modifier ou détruire l'équilibre moléculaire des sels dissous dans le lait, tendent à précipiter du phosphate tricalcique avec excès de chaux à l'état de citrate.

Ces faits ont une grande importance; ils nous montrent dans quelles conditions le phosphate de chaux existe à l'état physiologique au sein du liquide qui doit fournir au jeune animal les éléments nécessaires à la formation de ses tissus.

N° 87. — Sur les états isomériques des oxydes de mercure; par M. Raoul VARET.

On sait que l'iodure mercurique est dimorphe et se présente sous deux états cristallisés distincts : l'état jaune et l'état rouge, seul stable à froid. M. Berthelot a mesuré la chaleur dégagée par leur métamorphose réciproque, et trouvé que :

HgI^2 jaune devenant HgI^2 rouge dégage............ $+3^{Cal},0$

Les oxydes mercuriques se présentent aussi sous les deux états rouge et jaune, mais tous les deux stables à froid, contrairement à ce qui existe pour les iodures. Il était donc intéressant d'étudier le phénomène thermique correspondant à leur métamorphose réciproque.

Pour cela, j'ai mesuré la chaleur de neutralisation, par l'acide cyanhydrique, de l'oxyde rouge de mercure parfaitement pur, obtenu par décomposition de l'azotate mercurique, à l'aide de la chaleur; j'ai trouvé, vers 12°, que :

HgO rouge $+ 2HCy$ ét. $= HgCy^2$ ét. $+ H^2O$ liq. dégage..... $+31^{Cal},55$

A la même température et dans les mêmes conditions, M. Berthelot a trouvé que :

HgO jaune $+ 2HCy$ ét. $= HgCy^2$ ét. $+ H^2O$ liq. dégage..... $+31^{Cal},60$

Dans ces deux expériences, un état final identique est réalisé.

On voit que la transformation de l'oxyde jaune de mercure en oxyde rouge ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable. Ce qui explique pourquoi les deux variétés, rouge et jaune, sont également stables à la température ordinaire. Pour les deux iodures, au contraire, la transformation du composé jaune en iodure rouge étant accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+3^{cal},0$; c'est le composé le plus exothermique qui est seul stable à froid.

N° 88. — Sur le dosage volumétrique du zinc ; par M. L. BARTHE.

Dans une note insérée au *Bulletin de la Société chimique* (1), M. H. Lescœur fait la critique de mes recherches sur « le dosage volumétrique des sels minéraux de zinc » (2).

Dans le dosage volumétrique du zinc par un alcali, M. Lescœur n'a pas observé la formation de sous-sel, et « l'analyse, dit cet auteur, montre que le produit recueilli au moment marqué par le changement de teinte de la phtaléine, après lavage et dessiccation, est de l'oxyde de zinc ». En pratiquant exactement ce dosage de la façon que j'ai indiquée, chacun pourra se convaincre que le précipité recueilli sur filtre et lavé à l'eau froide, ou mieux avec l'alcool pur, contient de l'acide sulfurique. Le précipité ne doit pas être lavé à l'eau bouillante, qui peut déterminer la dissociation du sel ; cette supposition est d'ailleurs admise par M. Lescœur : « Peut-être, dit-il, les lavages effectués après précipitation ont-ils détruit le sel basique. » Mais l'expérience entreprise à cet égard par ce savant avec un sulfate de zinc commercial n'est pas démonstrative ; au lieu de chercher à éviter la dissociation, il la provoque en lavant

(1) *Bull. Soc. chim.*, 20 mars 1895, p. 280.
(2) *Ibid.*, 20 janvier 1895 p. 82.

à l'eau bouillante sur filtre le précipité obtenu après virage de la phtaléine. Il arrive ainsi à démontrer, d'une part « que les eaux de lavage ne contiennent pas de zinc », de l'autre « que la solution chlorhydrique du précipité ne renferme pas d'acide sulfurique ». N'eût-il pas été préférable, dans les conditions où s'est placé M. Lescœur, de s'assurer si les eaux de lavage ne renfermaient pas plutôt de l'acide sulfurique provenant de la dissociation du sous-sel ?

J'ajouterai que mes recherches ont été faites avec des sels de zinc purs, tandis que M. Lescœur a fait usage d'un sulfate de zinc commercial renfermant, d'après son analyse, 13,90 0/0 d'impuretés. En appliquant à nouveau ma méthode à l'essai d'un sulfate de zinc pur de la droguerie, j'ai trouvé que 1 gramme de ce sel exigeait $5^{cc},5$ de solution normale de soude, ce qui donne $5,5 \times 0,1435$, soit 0,78925. Ce résultat, multiplié par le facteur correctif $\frac{5}{4}$, donne $0^{gr},986$ de sulfate de zinc cristallisé, réellement contenu dans l'échantillon analysé. L'existence de ce facteur correctif n'est pas admise par M. Lescœur, qui termine ainsi la critique de mon procédé : « La méthode, d'ailleurs, n'en devient que plus simple, aucune correction n'étant nécessaire, et les liqueurs normales de soude et de zinc s'équivalant volumétriquement. » Cette dernière proposition n'est pas acceptable : il n'est pas exact que les liqueurs normales de soude et de zinc soient équivalentes volumétriquement. Les solutions aqueuses N/1000 de sulfate, d'azotate et même d'acétate de zinc, purs, cristallisés, exigent exactement 8 centimètres cubes de potasse N/10 pour produire avec la phtaléine la teinte rose persistante. Ces expériences, faciles à exécuter, démontrent la nécessité d'un facteur correctif, en en fixant la valeur à $\frac{5}{4}$, et l'hypothèse bien naturelle de la formation d'un sous-sel $(ZnO)^4SO^4Zn$.

Je terminerai en citant le texte de Mohr (1) : « Le zinc et son oxyde ne peuvent être dosés exactement avec l'acide normal et la potasse ; » ce qui implique bien que les liqueurs normales de soude et de zinc ne s'équivalent pas volumétriquement et légitime les recherches que j'ai entreprises dans le but de doser certains sels de zinc au moyen d'un procédé volumétrique, exact et rapide.

(Laboratoire des travaux pratiques de chimie et de pharmacie de la Faculté de médecine de Bordeaux.)

(1) *Traité d'analyse volumétrique* de Mohr, revu par Classen, 1888, p. 131.

N° 89. — Préparation de l'éthylamine par la réduction de l'aldéhydate d'ammoniaque ; par M. Ferdinand JEAN.

Dans une note publiée dans le *Bulletin de la Société chimique* (20 février 1895), MM. Cambier et Brochet disent n'avoir obtenu aucune trace d'éthylamine par la réduction de l'aldéhydate d'ammoniaque.

Dans le but d'étudier l'éthylamine pour des applications analytiques, j'ai employé la méthode proposée par MM. Trillat et Fayollat pour l'obtention de ce dernier corps, et qui consiste à réduire l'aldéhydate d'ammoniaque par le zinc et un acide. J'ai obtenu facilement l'éthylamine par cette méthode. J'opère de la manière suivante : 10 grammes d'aldéhydate d'ammoniaque fraîchement préparé sont mis dans un ballon avec un peu d'eau et 20 grammes de poudre de zinc. On ajoute, dans l'espace de dix minutes, 150 grammes d'acide chlorhydrique au tiers, et, après dix autres minutes, 20 grammes d'acide chlorhydrique concentré. On a soin de modérer la réaction en refroidissant le ballon par un courant d'eau. Après trois quarts d'heure, je chauffe au bain-marie pendant une demi-heure. Pour obtenir ensuite l'éthylamine, il faut avoir soin d'ajouter un grand excès de soude jusqu'à dissolution du sel zincique et de faire passer dans le ballon un violent courant de vapeur, tout en chauffant le ballon contenant le produit de la réaction. On recueille l'éthylamine entraînée dans de l'eau ou dans un acide dilué.

Ces dernières prescriptions ont été faites d'ailleurs par MM. Trillat et Fayollat; j'ai pu constater l'extrême difficulté d'entraîner l'éthylamine quand le produit de la réaction n'est pas assez alcalinisé.

J'ai modifié la méthode des auteurs en réduisant considérablement la durée de la réduction. Le rendement en chlorhydrate d'éthylamine est d'environ 30 0/0 du poids de l'aldéhyde employée.

L'aldéhydate d'ammoniaque traitée par l'acide chlorhydrique seul ne m'a pas donné d'éthylamine en quantité suffisante. La formation de ce corps semble donc due à une réduction.

N° 90. — Action des amines aromatiques primaires sur les composés cétoniques dissymétriques (II) ; par L. SIMON.

Dans une note précédente, j'ai indiqué les résultats de l'action de l'acide pyruvique sur les bases aromatiques primaires. Ce qui suit est relatif à l'action de l'aniline sur les éthers de l'acide pyru-

vique. On n'a décrit jusqu'ici que deux de ces éthers, le pyruvate de méthyle et le pyruvate d'éthyle ; j'ai indiqué antérieurement (*Bull. Soc. Chim.*, t. **9**, p. 136, t. **11**), la préparation des pyruvates d'iso-amyle et d'amyle actif.

Mes recherches ont porté sur les éthers éthylique, amylique actif, isoamylique, allylique et benzylique.

Lorsqu'on traite un de ces éthers par une base aromatique primaire, l'aniline par exemple, le mélange s'échauffe et il se fait peu à peu un dépôt abondant d'un produit de condensation : simultanément un peu d'alcool et d'eau sont mis en liberté.

La réaction s'effectue conformément à l'équation suivante :

$$2(CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2R) + 2(C^6H^5AzH^2) = 2H^2O + R(OH) + C^{18}H^{15}Az^2O^3R.$$

Sous l'influence de l'aniline, il y a d'abord formation d'anilpyruvate d'éthyle

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2R \\ \quad\ \| \\ \quad Az\text{-}C^6H^5 \end{array},$$

puis condensation de deux molécules. Comme une molécule d'alcool est régénérée, on est conduit à penser que le carboxyle est intéressé dans le processus de la condensation, et comme d'autre part l'atome d'hydrogène nécessaire à la production d'alcool ne peut être enlevé qu'au reste hydrocarboné CH^3, on peut interpréter la réaction de la manière suivante :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2R + CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2R + 2C^6H^5.AzH^2 = \begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO^2R \\ \qquad\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ \quad Az\text{-}C^6H^5 \quad Az\text{-}C^6H^5 \end{array} + 2H^2O + C^2H^5OH.$$

Les données analytiques et cryoscopiques s'accordent avec cette formule dans laquelle R représente un quelconque des radicaux alcooliques éthylique, amylique, allylique ou benzylique. L'aniline a pu également être remplacée par la paratoluidine sans que la formule cessât d'interpréter les résultats.

La réaction précédente est très analogue à celle découverte par Miller et Plöchl (1) à propos de l'aldéhyde ordinaire et qu'ils ont formulée

$$CH^3\text{-}CHO + CH^3\text{-}CHO + 2C^6H^5AzH^2 = \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{—}CH^2\text{—}CH \\ \qquad\ | \qquad\qquad\ \| \\ H\text{-}Az\text{-}C^6H^5 \quad Az\text{-}C^6H^5 \end{array} + 2H^2O$$

En acceptant cette manière de voir, on aurait ainsi produit par une réaction calme et régulière *une chaine à six atomes de carbone*

(1) *D. ch. G.*, t. **27**, p. 1296, et *Bull. Soc. chim.*, t. **12**, p. 1228.

l'aide d'une chaîne linéaire n'en renfermant que trois. De plus, il y aurait formation d'un groupe cétonique en γ, ce qui s'accorde parfaitement avec la stabilité des produits obtenus.

Ce nouveau mode de condensation de l'acide pyruvique met en relief l'aptitude que présente ce corps à se prêter aux transformations les plus variées; c'est au plus haut degré un composé de transition.

Pyruvate d'éthyle (*propanonoate d'éthyle*) CH^3-CO-$CO^2C^2H^5$. — La préparation de cet éther comporte certaines précautions si l'on veut obtenir un bon rendement. En tant qu'acide cétonique, l'acide pyruvique subit des altérations profondes sous l'action des agents de condensation : il en est de même de son éther. En outre, celui-ci se décompose facilement à la distillation, surtout s'il est accompagné d'impuretés notables, et il est trop soluble dans l'eau pour qu'on puisse l'isoler en projetant dans l'eau les mélanges qui le renferment.

Böttinger, qui l'a préparé le premier, employait un mélange d'alcool, d'acide pyruvique et d'acide sulfurique qu'il extrayait à l'éther au bout de quelque temps. Dans ce cas il se forme accessoirement de notables quantités de pyrotartrate d'éthyle et la distillation, même sous pression réduite, est rapidement arrêtée par la carbonisation.

Par cette méthode j'ai pu obtenir en éther environ la moitié du poids de l'acide employé, soit 38 0/0 du rendement théorique. Parfois même, le résultat a été beaucoup plus mauvais.

M. Genvresse a opéré différemment : il fait passer dans le mélange d'acide et d'alcool refroidi un courant de gaz chlorhydrique et distille au bout de vingt-quatre heures. Si on prolonge la durée de l'action du gaz chlorhydrique en abandonnant plus longtemps le mélange à lui-même la condensation est plus profonde : il se forme d'autres produits (1) et en particulier l'un d'eux que M. Genvresse a étudié et auquel il a attribué la formule

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5\text{-}CO^2 \end{matrix} \!\!> C{=}CH\text{-}CO\text{-}CO^2C^2H^5.$$

On comprend que, dans ces conditions, le rendement en pyruvate d'éthyle, par cette méthode, dépende d'une condensation ulté-

(1) Si l'on exagère fortement la durée de l'action du gaz chlorhydrique, on peut obtenir, outre le composé décrit par M. Genvresse, un corps solide fondant à 113-114°, soluble dans l'alcool où on peut le faire cristalliser.

En admettant la formule de M. Genvresse pour son produit de condensation, il était naturel de penser que le produit solide obtenu ensuite était dû à une

rieure plus ou moins avancée et subisse de ce chef une certaine diminution. De plus, l'éther est toujours souillé de gaz chlorhydrique dont la distillation seule est impuissante à le débarrasser complètement. Quoiqu'il en soit, ce procédé est bien supérieur au précédent et j'ai pu obtenir par son emploi une assez forte proportion d'éther (60 à 65 0/0 du rendement théorique).

Cependant ce n'est pas à ce mode opératoire que je m'en suis tenu définitivement (1). J'ai indiqué précédemment (*loc. cit.*) que dans des conditions que j'ai précisées, l'éthérification de l'acide pyruvique s'effectue intégralement avec les alcools amyliques : j'ai réussi à appliquer au pyruvate d'éthyle cette méthode aussi vieille que la découverte de l'éthérification elle-même. On fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant et sous la pression habituelle le mélange équimoléculaire d'alcool absolu et d'acide pyruvique cristallisable. (Le thermomètre marque environ 83° pendant l'ébullition). Puis on distille lentement dans le vide avec un appareil à boules, il passe d'abord un peu d'éther et d'alcool puis le pyruvate d'éthyle. Lorsqu'il ne reste plus dans le ballon qu'une petite fraction de ce qui le remplissait au début (un dixième en-

répétition nouvelle du mécanisme de condensation, c'est-à-dire que c'était l'éther de l'acide trimésique

C-CO²H
HC CH
CO²H-C C-CO²H
CH

La réaction eût été analogue à celle de l'acétone qui, sous l'action du gaz chlorhydrique, fournit de l'oxyde de mésityle

$CH^3 \atop CH^3$ > C = CH-CO-CH³

et du mésitylène

C-CH³
CH CH
CH³-C C-CH³
CH

mais en réalité, la réaction n'est pas celle-ci, car on trouve à l'analyse :

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour le trimésate d'éthyle $C^{15}H^{18}O^6$.
C.	45.79	45.69	61.22
H	6.56	6.29	6.12

(1) J'ai également essayé, mais sans aucun succès, de préparer le pyruvate d'éthyle au moyen du pyruvate de sodium et du bromure d'éthyle en solution alcoolique.

viron), on ajoute un peu d'alcool et on fractionne de nouveau. On obtient ainsi plus de 90 0/0 du rendement théorique ; en outre, le pyruvate d'éthyle ainsi préparé est absolument pur et ne renferme ni acide chlorhydrique, ni produits de condensation.

Une opération effectuée sur 300 grammes d'acide a fourni plus de 350 grammes d'éther pur et n'a laissé qu'un résidu de 10 grammes à odeur agréable légèrement piquante sans la moindre carbonisation.

L'éther pur est un liquide presque incolore, très légèrement jaunâtre, d'une odeur agréable voisine de celle de l'acétate d'éthyle, distillant à 66° sous une pression de 18 à 20 millimètres sans aucune décomposition, à 155° sous la pression atmosphérique en jaunissant légèrement.

Sa densité à 14° est de 1,080.

Il est assez soluble dans l'eau ; sa solution aqueuse se décompose rapidement en acide et alcool.

Il s'unit avec énergie à la phénylhydrazine : l'hydrazone correspondante

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \| \\ Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{matrix}$$

fond à 114-115° et est identique avec le composé obtenu par Fischer et Jourdan en éthérifiant l'hydrazone de l'acide pyruvique

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{14}Az^2O^2$.
Az	13.49	13.59

Action de l'aniline sur le pyruvate d'éthyle. — L'aniline agit très vivement sur le pyruvate d'éthyle ; si on mélange peu à peu des quantités équimoléculaires de ces deux liquides, il se produit un violent échauffement suffisant pour produire l'ébullition si l'on opère trop rapidement.

Les deux liquides se mélangent tout d'abord, puis lorsqu'on a versé environ la moitié de l'aniline, la solution n'est plus complète : le liquide n'est plus limpide. Le lendemain, la viscosité est plus grande, mais le liquide n'est pas pris en masse ; on transforme par frottement avec un agitateur le sirop en une bouillie qu'on essore en additionnant d'un peu d'éther ou d'alcool. On lave avec l'un de ces solvants et l'on abandonne à l'évaporation les liqueurs résiduelles (rendement 60 0/0 du poids de pyruvate employé).

Le produit obtenu est un corps solide cristallisé blanc, fondant à 146° sans décomposition et cristallisant par refroidissement, un peu soluble dans le benzène et le chloroforme, dans l'éther et l'acide

acétique, soluble dans l'alcool chaud, mais insoluble dans l'eau et l'alcool froid.

	Trouvé.					Calculé
	I.	II.	III.	IV.	V.	pour $C^{20}H^{20}Az^{2}O^{3}$.
C............	71.62	71.67	71.44	»	»	71.43
H............	6.48	6.44	6.47	»	»	5.95
Az............	»	»	»	8.30	8.55	8.33

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène ; la solubilité n'est pas assez considérable pour obtenir un abaissement d'un degré. On a fait deux expériences, relié les résultats par une droite et cherché l'abaissement limite :

	Trouvé.	Calculé.
M..........................	336	338

La phénylhydrazine agit sur ce corps en donnant un produit blanc fondant à 55°, et pour lequel l'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.		
	I.	II.	III.
C..................	69.35	69.08	»
H..................	6.65	6.85	»
Az..................	»	»	9.50

Dans une autre expérience, on a obtenu un produit blanc jaunâtre, fondant à 119-120° en verdissant, puis brunissant, pour lequel on a trouvé :

Az......................................	11.70

Les eaux de lavage du produit de condensation de l'aniline avec le pyruvate d'éthyle abandonnent un nouveau dépôt assez abondant d'un corps fondant beaucoup plus haut que le précédent, à 246°, qui parait être l'acide aniluvitonique et dont la formation peut s'expliquer aisément : le pyruvate d'éthyle, facilement saponifiable, est décomposé en partie par l'eau résultant de la condensation ; l'acide pyruvique, mis en liberté, donne avec l'aniline de l'acide anilpyruvique qui est transformé en acide aniluvitonique sous l'action de l'alcool mis en liberté également par la condensation qui s'est effectuée tout d'abord.

Ces allures sont les mêmes si l'on opère la condensation au sein d'un dissolvant tel que l'alcool.

Il reste finalement un léger résidu très sirupeux composé en

grande partie d'aniline qui, soumis à une distillation dans la vapeur d'eau, fournit encore une petite portion du produit fondant à 246°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{9}AzO^{2}$. (acide anilavitonique).
Az...........................	7.48	7.57

Action de la paratoluidine sur le pyruvate d'éthyle. — On verse dans le pyruvate d'éthyle (7 gr.) la toluidine purifiée par distillation et cristallisation (6 gr.) ; le mélange s'échauffe et la paratoluidine se dissout dans l'éther en un liquide clair qui se trouble par l'agitation au bout de quelques minutes ; le lendemain, tout est pris en une masse visqueuse qu'on broie avec quelques gouttes d'alcool. La masse visqueuse se fluidifie et se prend ensuite en un gâteau cristallin qu'on essore et qu'on lave avec un peu d'alcool. On redissout le corps obtenu (5 gr.) dans l'alcool absolu chaud (33 gr.).

Par refroidissement, il se dépose d'abord un corps blanc en cristaux aciculaires fondant à 186° : c'est le produit de condensation normal

$$\begin{array}{lcl} CH^3\text{-}\underset{\substack{\| \\ Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3}}{C}\text{-}CO\text{-}CH^2 & \text{———} & \underset{\substack{\| \\ Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3}}{C}\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}.$$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{22}H^{24}Az^{2}O^{3}$.
Az...........................	7.70	7.69

Il se dépose ensuite un autre corps également blanc et bien cristallisé, mais peut-être un peu souillé du précédent et fondant à 140-143°, pour lequel on a trouvé :

	Trouvé.	
	I.	II.
Az....................	7.17	7.22

Peut-être ce produit est-il constitué en grande partie par le produit intermédiaire de la condensation $\underset{\substack{\| \\ Az\text{-}C^6H^4CH^3}}{CH^3\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5}$, pour lequel Az = 6,83.

Pyruvate d'amyle actif (propanonate d'amyle) $CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2C^5H^4$. — La préparation et les constantes de ce corps ont été indiquées antérieurement.

Son produit de condensation avec l'aniline se prépare comme le précédent et fond à 110-111° ; on n'a pas observé d'autres produits dans la réaction.

Pyruvate d'isoamyle (propanonoate d'isoamyle) CH^3-CO-$CO^7C^5H^4$. — Il se prépare comme le précédent, et le rendement est théorique.

On distille au réfrigérant ascendant le mélange d'acide et d'alcool à la pression ordinaire. Le reflux s'établit vers 100° et s'abaisse à mesure que l'éthérification se complète ; on distille ensuite lentement sous pression réduite.

Cet éther est un liquide limpide, blanc jaunâtre, d'odeur agréable, analogue à celle de l'acétate d'amyle. Il bout à 86° sous la pression de 14 millimètres et à 185° environ sous la pression ordinaire sans décomposition notable.

Sa densité est de 0,978 à 17°.

Sa phénylhydrazone, très soluble dans l'éther et par suite assez difficile à isoler, fond vers 185-186°. Si l'on fait cristalliser cette hydrazone dans l'alcool, elle se transforme partiellement en l'hydrazone du pyruvate d'éthyle. Elle est également altérée par cristallisation dans l'acide acétique.

Le pyruvate d'amyle agit sur l'aniline comme le pyruvate d'éthyle, sans donner cependant, comme lui, naissance à deux produits distincts : si l'on soumet à des cristallisations fractionnées dans l'éther ou dans l'alcool le produit obtenu par l'action directe de l'éther et de l'aniline, on n'obtient jamais qu'un produit.

Après cristallisation dans l'alcool, le composé fondant à 126-127° a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{23}H^{26}Az^2O^3$.
Az	7.50	7.40

Ce produit est soluble dans l'éther et cristallise par évaporation en amas de jolies aiguilles ; il est également soluble dans le benzène et s'en sépare en cristaux feutrés opaques ; il est soluble dans le chloroforme et l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau à chaud comme à froid.

Son poids moléculaire a été déterminé dans l'acide acétique en faisant deux expériences, comme pour le composé éthylique :

	Trouvé.	Calculé.
M	378	373

Une expérience en solution benzénique a donné 390.

Le pyruvate d'amyle s'unit également à la paratoluidine en donnant un corps blanc fondant à 140°, se resolidifiant par refroidissement.

On a utilisé pour l'analyse un composé purifié par deux cristallisations dans le benzène bouillant :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{25}H^{30}Az^{2}O^{3}$.
C...........................	73.29	73.89
H...........................	7.59	7.39

Pour la recherche de l'azote, on s'est servi d'un produit un peu moins pur, cristallisé une fois dans l'éther, encore un peu jaunâtre :

	Trouvé.	Calculé.
Az...........................	7.22	6.86

Lorsqu'on mélange le pyruvate d'amyle avec l'ortho- ou la métatoluidine, il se produit un échauffement sensible ; au bout de plusieurs mois, le mélange est visqueux, noirâtre ; mais on n'a pas pu réussir à isoler de composés cristallins.

Pyruvate d'allyle (propanonoate d'allyle) CH^3-CO-$CO^2C^3H^5$. — Comme type d'un éther pyruvique non saturé, on a choisi le pyruvate d'allyle ; on l'a préparé en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans le mélange refroidi d'alcool et d'acide et distillant ensuite *lentement* sous pression réduite. On ne constate pas de condensation plus avancée du pyruvate d'allyle et on n'a qu'un résidu gommeux insignifiant : le rendement est très bon, quoique inférieur à celui qu'on observe dans la préparation des pyruvates d'éthyle et d'amyle.

Le pyruvate d'allyle est un liquide incolore, à odeur piquante, bouillant à 65° sous une pression de 14 millimètres et à 165° à la pression atmosphérique sans décomposition appréciable.

Sa densité est de 1,082 à 17°,5.

Il s'unit à la phénylhydrazine avec une grande énergie en donnant un produit jaune, fondant à 185°, qui ne paraît pas être l'hydrazone

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CO^2C^3H^5 \\ \quad\;\, \| \\ \quad\;\, Az^2HC^6H^5 \end{array}.$$

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calcule pour $C^{12}H^{14}Az^{2}O^{2}$.
Az................	15.65	15.78	12.84

Le pyruvate d'allyle s'unit à l'aniline en donnant un produit fondant à 136° sans décomposition.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{20}Az^{2}O^{3}$.
C...........................	72.35	72.41
H...........................	5.93	5.74
Az...........................	8.17	8.04

Pyruvate de benzyle (*propanonoate de benzyle*) CH^3-CO-$CO^2C^7H^7$. — On le prépare comme les pyruvates d'éthyle et d'amyle en cohobant les premières portions qui passent après l'eau à la distillation sous pression réduite.

C'est un liquide bouillant à 103-104° sous une pression de 26 millimètres, 107-108° sous une pression de 36 millimètres, et 207-208° à la pression ordinaire sans aucune décomposition.

Sa densité est de 1,090 à 14°.

Il donne avec la phénylhydrazine une hydrazone qui se produit à la longue dans le mélange sans dissolvant des deux liquides. C'est un corps *jaune* fondant à 150°, très soluble dans l'éther et le chloroforme.

Le pyruvate de benzyle s'unit facilement à l'aniline en donnant un produit de condensation fondant à 173-174°. L'analyse d'un produit incomplètement purifié a fourni les données suivantes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{25}H^{22}Az^2O^3$.
C	76.32	75.38
H	5.86	5.53
Az	7.64	7.03

Si on abandonne le produit de condensation dans le liquide où il se produit, il se modifie, disparaît en partie : le corps définitif fond à 227° après avoir suinté à 220° et fournit à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	
	I.	II.
C	80.30	80.78
H	6.19	5.67

Nota. — Si l'on soumet un mélange équimoléculaire d'acide pyruvique et d'alcool benzylique à l'action prolongée du gaz chlorhydrique, on obtient des traces d'un corps solide, blanc, difficile à isoler de la masse visqueuse qui le renferme. Cela indique une condensation plus profonde que l'éthérification. On neutralise le sirop acide en le jetant dans l'eau et ajoutant du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, puis on reprend à l'éther et on distille l'éther. On distille ensuite dans le vide ; on obtient un liquide limpide, réfringent, passant entre 95 et 100° sous une pression de 3 à 4 centimètres, c'est-à-dire à peu près à la même température que le pyruvate de benzyle, auquel il paraît identique à première vue.

Cependant les deux liquides ne possèdent pas la même odeur ;

la combustion ne conduit pas aux mêmes nombres et les deux liquides se comportent différemment vis-à-vis de la phénylhydrazine et de l'aniline.

Tandis que le pyruvate de benzyle s'unit très lentement à la phénylhydrazine pour donner un composé jaune fondant à 150°, le liquide actuel, chauffé légèrement avec la phénylhydrazine, se prend en une masse de cristaux blancs, au toucher graisseux, à l'éclat argentin, fondant à 255°, pour lesquels l'analyse a donné :

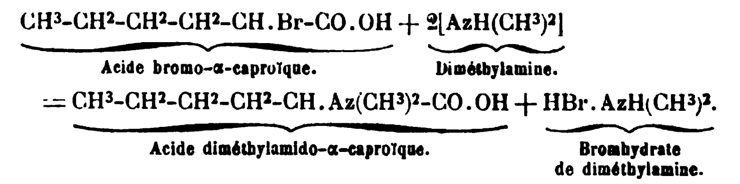
	Trouvé.	Calculé pour l'hydrazone du pyruvate de benzyle.
Az...........................	15.78	10.45

On n'a donc point affaire au pyruvate de benzyle pur ; ce corps s'unit d'ailleurs très facilement à l'aniline en donnant un composé blanc qui ne paraît pas identique non plus au produit de condensation de l'aniline et du pyruvate de benzyle.

(Travail fait au laboratoire de l'École normale supérieure.)

N° 91. — Sur l'acide diméthylamido-α-caproïque (*3-diméthylamino hexanoïque*); par M. E. DUVILLIER.

L'acide diméthylamido-α-caproïque se produit lorsqu'on fait réagir en vase clos, vers 100°, l'acide bromo-α-caproïque (1 mol.) sur une solution aqueuse de diméthylamine (3 mol. environ). Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre suivant l'équation suivante :



$$\underbrace{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH.Br\text{-}CO.OH}_{\text{Acide bromo-}\alpha\text{-caproïque.}} + \underbrace{2[AzH(CH^3)^2]}_{\text{Diméthylamine.}}$$
$$= \underbrace{CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH.Az(CH^3)^2\text{-}CO.OH}_{\text{Acide diméthylamido-}\alpha\text{-caproïque.}} + \underbrace{HBr.AzH(CH^3)^2}_{\text{Bromhydrate de diméthylamine.}}.$$

Pour retirer l'acide diméthylamido-α-caproïque des produits de la réaction on ajoute un excès de baryte caustique et l'on distille, tant qu'il se dégage de la diméthylamine. Puis on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique, on met en liberté l'acide diméthylamidocaproïque à l'aide de l'oxyde d'argent, on enlève par l'hydrogène sulfuré un peu d'argent dissous et on évapore. On obtient un sirop, d'où l'on ne peut retirer l'acide diméthylamidocaproïque pur qu'en le faisant passer à l'état de sel de cuivre par une digestion pendant dix à douze heures, à une température qui

ne doit pas dépasser 80°, avec de l'hydrate de cuivre tout récemment précipité, et faisant ensuite cristalliser. Le diméthylamidocaproate de cuivre s'obtient parfaitement pur après une nouvelle cristallisation. Ce sel, traité par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide diméthylamidocaproïque pur.

L'acide diméthylamidocaproïque se présente en aiguilles réunies en faisceaux. Il cristallise avec deux molécules d'eau qu'il perd à 110°. Il se dissout à la température ordinaire dans environ son poids d'eau, en effet, à 15°, 100 parties d'eau dissolvent 98 parties de cet acide cristallisé. Il peut aussi cristalliser dans l'alcool. Il est insoluble dans l'éther mais il est assez soluble dans les mélanges d'alcool et d'éther. Chauffé, l'acide diméthylamidocaproïque, fond, se volatilise, mais en s'altérant.

A l'analyse cet acide cristallisé a fourni les résultats suivants :

I. 1gr,049 ont perdu 0gr,197 d'eau ce qui correspond à une perte de 18.77 0/0 d'eau, la théorie demande pour 2 molécules d'eau 18.46 0/0.
II. 0gr,6545 ont fourni 0gr,6295 d'eau et 1gr,166 d'acide carbonique.
III. 0gr,512 ont fourni 31cc,75 d'azote mesurés sur l'eau à 16°,4, le baromètre marquant 758 millimètres à 16°,2.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{17}AzO^2 + 2H^2O$.
C^8	48.58	49.23
H^{21}	10.68	10.77
Az	7.17	7.18
O^4	»	32.82
		100.00

L'acide diméthylamidocaproïque ne fournit ni sel de zinc, ni sel de cadmium; en effet, cet acide maintenu en ébulition avec les hydrates d'oxyde de zinc et d'oxyde de cadmium ne dissout pas ces oxydes et par concentration on retrouve l'acide diméthylamidocaproïque, qui cristallise.

Chlorhydrate. — Le chlorhydrate d'acide diméthylamido-α-caproïque est très soluble dans l'eau et l'alcool, il est sirupeux; cependant, après une longue exposition au dessus de l'acide sulfurique, il finit par donner quelques cristaux.

Chloroplatinate.

$$[CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}Az(CH^3)^2\text{-}CO,OH,HCl]^2,PtCl^4.$$

— Le chloroplatinate d'acide diméthylamido-α-caproïque est très soluble, il se dépose de sa solution dans l'eau en petits prismes clinorhombiques orangés. A la température ordinaire il se dissout

dans environ cinq fois son poids d'eau (à 14°, 100 parties d'eau dissolvent 19gr,666 de ce sel). Il est très soluble dans l'alcool et même la dissolution de ce sel dans l'alcool se prend en une masse cireuse. Il est anhydre. Il fond à l'étuve à 108° en donnant un liquide rougeâtre, mais en se décomposant légèrement. Il est insoluble dans l'éther, mais il est assez soluble dans les mélanges d'alcool et d'éther.

A l'analyse il a fourni les résultats suivants :

1gr,174 ont laissé à l'incinération 0gr,314 de platine.

	Trouvé.	Calculé.
Pt	27.23	26.73

Chloroaurate

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH.Az(CH^3)^2\text{-}CO,OH,HCl,AuCl^3.$$

— Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de chlorhydrate d'acide diméthylamido-α-caproïque et de chlorure d'or, il se précipite une huile jaune peu soluble. Cette huile, après quelques jours, se solidifie et détermine la cristallisation d'une partie du chloroaurate resté en dissolution dans l'eau. Le sel qui se dépose ainsi est en paillettes jaunes ayant beaucoup d'analogie avec les cristaux d'iodure de plomb.

Le chloroaurate d'acide diméthylamido-α-caproïque est anhydre. Il fond dans l'eau chaude et se dissout ensuite. Par refroidissement, une solution chaude de ce sel se trouble, et une huile jaune se précipite, cette huile se solidifie ensuite et cristallise, mais il faut souvent plusieurs jours pour que la transformation soit complète, même en présence des cristaux déjà formés.

A une température voisine de 100°, les solutions de ce sel s'altèrent rapidement en donnant un abondant précipité d'or, cependant on peut purifier ce chloroaurate par voie de cristallisation, mais à la condition de dissoudre ce sel avec de l'eau dont la température ne dépasse pas 80°.

Ce chloroaurate se dissout à 14° dans 38 fois son poids d'eau. Il est très soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther pur et sec, mais il se dissout facilement dans les mélanges d'alcool et d'éther.

Soumis à l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

0gr,734 ont fourni 0gr,292 d'or.

	Trouvé.	Calculé.
Au	39.73	39.42

Diméthylamido-α-caproate de cuivre

$$[CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH.Az(CH^3)^2\text{-}CO.O]^2Cu + 2H^2O.$$

— Ce sel est le plus important des sels de l'acide diméthylamido-α-caproïque, car il permet d'obtenir cet acide parfaitement pur. La préparation de ce sel a été décrite plus haut. J'insisterai seulement sur un point, c'est qu'il faut éviter de chauffer ses solutions au-dessus de 80°, sans quoi il y a une réduction. En tenant compte de cette propriété, on peut le purifier par recristallisation.

Le sel de cuivre de l'acide diméthylamido-α-caproïque est bleu et cristallise dans l'eau en paillettes ou écailles fusibles à 110°, en une masse bleu foncé. Ce sel renferme 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100°. Il est peu soluble dans l'eau ; à 20°, il se dissout dans 107 fois son poids. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool ; il se dissout, en effet, à 20°, dans 2 fois son poids d'alcool, une grande quantité d'éther sec ajoutée à la solution alcoolique de ce sel de cuivre le précipite.

A l'analyse, il a fourni les résultats suivants :

1gr,134 ont perdu à 110° 0gr,085 d'eau et ont fourni ensuite 0gr,230 d'oxyde de cuivre.

	Trouvé.	Calculé.
$1.H^2O$	4.67	4.53
Cu	16.20	15.97

N° 92. — Sur l'éthylhydantoïnepropionique (*éthyluraminido-propane*); par M. E. DUVILLIER.

J'ai obtenu l'éthylpropiohydantoïne (ou éthyllactylurée), en maintenant en fusion à 125°, pendant douze heures environ, de l'acide éthylamidopropionique avec la moitié de son poids d'urée. Il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque, et l'éthyllactylurée prend naissance comme l'indique l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide éthyl-amidopropionique.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.AzH.C^2H^5 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + \underset{\text{Urée.}}{\begin{matrix} AzH^2 \\ | \\ CO \\ | \\ AzH^2 \end{matrix}} = \underset{\text{Éthyllactylurée.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH\text{-}Az.(C^2H^5) \\ | \\ CO\text{———}AzH \end{matrix} \Big\rangle CO} + AzH^3 + H^2O.$$

J'ai constaté, en outre, que dans cette réaction, il ne se déga-

geait pas d'éthylamine, car Heintz (1), dans des circonstances analogues, avait reconnu, en préparant l'éthylhydantoïne en fondant ensemble de l'urée et de l'éthylglycocolle, qu'il ne se dégageait pas d'éthylamine dans cette réaction.

Après refroidissement, on reprend par l'alcool bouillant, qui sépare un peu d'acide amidé et d'urée qui n'ont pas réagi, on évapore à consistance sirupeuse et on abandonne au-dessus de l'acide sulfurique pour faire cristalliser. On obtient une masse cristalline qu'on purifie en la dissolvant dans de l'éther additionné d'un peu d'alcool; on chasse la majeure partie de l'éther et on laisse cristalliser spontanément au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi des cristaux en tables rhombiques, transparents, anhydres, mais très déliquescents, qui répondent à l'analyse à la composition de l'éthyllactylurée.

I. $0^{gr},189$ ont fourni $0^{gr},351$ d'acide carbonique et $0^{gr},125$ d'eau.
II. $0^{gr},3845$ ont fourni 66 centimètres cubes d'azote, mesurés sur l'eau à 16° et sous la pression corrigée de $752^{mm},72$.

	Trouvé		
	I.	II.	Calculé.
C^6	50.64	»	50.70
H^{10}	7.35	»	7.04
Az^2	»	19.80	19.72
O^2	»	»	22.54
			100.00

L'éthylpropiohydantoïne est très soluble dans l'eau, l'alcool, la benzine, l'alcool éthéré, mais est moins soluble dans l'éther pur.

Traitée par la baryte bouillante, cette nouvelle hydantoïne ne se transforme pas en acide hydantoïque correspondant; en effet, après quelques heures d'ébullition, en traitant par un courant d'acide carbonique pour enlever l'excès de baryte employée, on enlève toute la baryte et après évaporation et reprise par de l'éther renfermant un peu d'alcool, on retrouve l'éthylpropiohydantoïne non transformée.

Dans l'intention d'obtenir l'acide éthylpropiohydantoïque, j'ai suivi le procédé qui a fourni quelques acides hydantoïques, et qui consiste à traiter le sulfate neutre d'un acide amidé par du cyanate de potasse.

(1) *Annalen der Chemie*, t. 133, p. 66

Mais en ajoutant à une solution froide du sulfate neutre d'acide éthylamidopropionique du cyanate de potasse, il se produit immédiatement un vif dégagement d'acide carbonique; néanmoins, malgré cette décomposition du cyanate de potasse, on ajoute un excès de ce sel jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé, après quoi on évapore un peu, on neutralise par l'acide sulfurique faible, puis on ajoute de l'alcool pour précipiter le sulfate de potasse. La solution alcoolique est évaporée pour chasser ce dissolvant, additionnée d'un excès d'eau de baryte, traitée par un courant d'acide carbonique pour enlever l'excès de cette base, évaporée, et le résidu traité par l'éther alcoolique. Par évaporation lente de ce dissolvant au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient non pas de l'acide éthylpropiohydantoïque, mais de l'éthylpropiohydantoïne.

Il résulte de ce qui précède que l'action du cyanate de potasse sur le sulfate neutre d'acide éthylamidopropionique fournit non un acide hydantoïque mais une hydantoïne, à moins que l'acide éthylpropiohydantoïque produit ne se déshydrate, soit aussitôt sa formation, soit pendant le cours des opérations, pour donner de l'éthylpropiohydantoïne.

Dans le but d'obtenir de l'acide éthylpropiohydantoïque, j'ai alors ajouté *à froid*, à une solution concentrée d'acide éthylamidopropionique, du cyanate de potasse en poudre (quantités équimoléculaires); ce sel se dissout cette fois sans dégagement d'acide carbonique. La dissolution du cyanate de potasse effectuée, on y ajoute une solution *froide* de sulfate de cuivre en excès, de manière à enlever la potasse à l'état de sulfate double de potasse et de cuivre. Par évaporation *à froid* au-dessus de l'acide sulfurique, on sépare des cristaux de sulfate double de potasse et de cuivre, et il reste, finalement, un sirop bleu épais. Celui-ci, traité *à froid* par l'alcool, s'y dissout presque entièrement, en ne laissant qu'un peu de sulfate insoluble. La solution alcoolique, abandonnée *à froid* au-dessus de l'acide sulfurique, se prend en une masse cristalline. Celle-ci, redissoute dans un peu d'alcool et additionnée de beaucoup d'éther, laisse précipiter un peu d'éthylamidopropionate de cuivre. La solution éthérée, encore légèrement bleue, abandonnée à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique, cristallise en lamelles ayant l'aspect de l'éthylpropiohydantoïne. Ces cristaux, repris par l'éther et un peu d'alcool, traités par l'hydrogène sulfuré, pour enlever une trace de cuivre, et la solution abandonnée au dessus de l'acide sulfurique, donnent finalement une belle cristallisation d'éthylpropiohydantoïne en tables.

Ces cristaux ont, en outre, été analysés et ont fourni les résultats suivants :

I. 0gr,210 ont fourni 0gr,389 d'acide carbonique et 0gr,141 d'eau.
II. 0gr,447 ont fourni 70 centimètres cubes d'azote à 14°,5 sous la pression corrigée de 759mm,4.

	Trouvé		Calculé.
	I.	II.	
C^6................	50.51	»	50.70
H^{10}................	7.41	»	7.04
Az^2................	»	19.98	19.72
O^2................	»	»	22.54
			100.00

L'acide éthylamidopropionique fournissant seulement une hydantoïne et pas d'acide hydantoïque correspondant, et les acides amidés des amines de la série grasse fournissant, comme je l'ai montré précédemment, seulement une créatinine, et rarement une créatine, je suis porté à croire que les mêmes acides amidés ne fourniront généralement que des hydantoïnes ; c'est ce que j'ai entrepris de rechercher.

N° 93. — Sur trois octochlorophénols (trichlorures de pentachloro-cyclo-hexadiène-one) ; par M. Et. BARRAL.

Dans un mémoire présenté à la Société chimique (1), j'ai donné une méthode de préparation de l'hexachlorophénol α, par chloruration du phénol en présence du pentachlorure d'antimoine. Au lieu de s'arrêter au moment où le phénol a été transformé en hexachlorophénol, si on continue à faire passer le chlore jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé, on constate que le poids de la substance est très légèrement inférieur à celui qui serait donné par la formule :

$$C^6H^6O + 7Cl^2 = C^6Cl^8O + 6HCl.$$

c'est-à-dire que si on a soumis à la chloruration 1 molécule de phénol (94 gr.), on obtient un peu moins de 372 grammes de produit, environ 365 à 368 grammes.

Le produit brun foncé, à cassure cristalline, est pulvérisé, lavé à l'eau acidulée, séché et traité au bain-marie bouillant par la moitié de son poids de ligroïne, dans laquelle il se dissout en laissant un très faible résidu.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 11, p. 559.

Par des cristallisations successives, faites alternativement dans la ligroïne et le chloroforme, liquides dans lesquels la substance est très soluble, surtout à chaud, beaucoup moins à froid, on obtient une masse cristalline absolument blanche, fusible à 66,5-69°,5, puis à 68-70° après une nouvelle cristallisation dans le chloroforme ; elle contient :

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^8O.
Chlore 0/0	76.31	76.34

Le dosage du chlore correspond bien à C^6Cl^8O ; cependant, la cristallisation diffuse et peu homogène, la fusion qui s'effectue lentement entre des limites trop étendues et variables, m'ont fait penser à l'existence de plusieurs isomères dont le mélange abaisse le point de fusion. Signalés par M. Jungfleisch pour les dérivés du benzène, par M. Hugonnenq pour les anisols chlorés et par d'autres chimistes, ces faits se présentent fréquemment avec les dérivés chlorés du benzène et du phénol ; ils ont donné lieu à de nombreuses discussions et souvent empêché la détermination exacte du point de fusion de ces isomères.

Différents essais m'ont fait voir que ces octochlorophénols isomères sont à peu près aussi solubles les uns que les autres dans les liquides neutres employés, qu'ils sont trop solubles dans le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène, l'éther anhydre, pour que ces dissolvants puissent être employés.

Il faut dissoudre, à froid, la substance dans la ligroïne ou l'éther de pétrole et laisser évaporer lentement à température constante, pour obtenir des cristaux nets et bien formés, qu'on est obligé de séparer à la main, un à un, en ayant soin de ne conserver que les pointements ou les cristaux nettement séparés.

Je suis parvenu à isoler trois octochlorophénols C^6Cl^8O, auxquels j'ai donné les désignations α, β, γ. Les deux premiers sont plus abondants que le troisième, dont la séparation à l'état de pureté est fort difficile.

Octochlorophénol α. — Découvert par Bénédikt et Schmidt dans l'action du chlore sur une solution chaude de pentachlorophénol dans l'acide acétique, j'ai constaté qu'il se forme, dans plusieurs circonstances, beaucoup plus facilement que l'hexachlorophénol α :

1° En chauffant en tubes scellés de l'hexachlorophénol au-dessus de 210°, ou à 160-170° en présence du brome ;

2° Par l'action du chlore sur le phénol en présence du pentachlorure d'antimoine ;

3° Dans la chloruration du phénol en présence du perchlorure de fer anhydre.

Il est cristallisé en prismes orthorhombiques, fusibles à 103,5-104°, décomposables par la chaleur à 250°.

Octochlorophénol β. — Cristallisé en prismes orthorhombiques aplatis, fusibles à 89,5-90°, décomposables à 235°.

Réduit en poudre très fine, il se dissout dans l'acide sulfurique fumant et se transforme en une dicétone perchlorée $C^6Cl^6O^2$, fusible à 87,5-88°,5, possédant une légère odeur camphrée. Ce nouveau corps, différent de la dicétone perchlorée $C^6Cl^6O^2$ de MM. Zincke et Fuchs, sera étudié ultérieurement. Le perchlorure de phosphore transforme cette substance en octochlorophénol et chlorure de Julin.

Octochlorophénol γ. — Il cristallise en prismes monocliniques, aussi longs que larges, difficiles à séparer, fusibles à 88-89°, décomposables par la chaleur à 260°.

L'étude des propriétés chimiques de ces octochlorophénols n'est pas encore terminée, car leur séparation est longue et difficile ; toutefois, j'ai déjà constaté qu'ils possèdent quelques propriétés identiques, communes aussi à l'hexachlorophénol :

1° Réduction en pentachlorophénol par l'étain et l'acide chlorhydrique ;

2° Décomposition par la chaleur en chlore et produits contenant du perchlorodioxyphénylène ;

3° Formation d'acétate de pentachlorophénol avec l'anhydride acétique.

Ces octochlorophénols isomères sont beaucoup plus stables que l'hexachlorophénol ; leurs réactions communes montrent que ces corps sont des acétones perchlorées, différant de l'hexachlorophénol par Cl^2, c'est-à-dire des *trichlorures* de *pentachloro-cyclo-hexadiène-one*, dans lesquels il reste à déterminer la position des trois atomes de chlore.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 94.—Hexaméthylène-amine *(suite)*.—Action du chlorhydrate de phénylhydrazine ; par M. DELÉPINE.

En faisant réagir l'hexaméthylène-amine sur le chlorhydrate de phénylhydrazine, je me proposais de remplacer seulement un des groupes amidogènes du corps hypothétique $CH^2(AzH^2)^2$, d'où

l'hexaméthylène-amine dérive par condensation avec perte d'ammoniaque, par le groupement -AzH-AzH-C^6H^5, de façon à obtenir un corps tel que $CH^2<^{AzH^2}_{AzH-AzH-C^6H^5}$, analogue aux semi-carbazides.

L'hexaméthylène-amine réagit à froid sur le chlorhydrate de phénylhydrazine en solution aqueuse ; il se produit un louche qui, lentement, se transforme en précipité pâteux ou huileux. Une chaleur de 60-70° hâte la formation de ce précipité ; on diminue la proportion des composés huileux en ajoutant peu à peu la base à la solution tiède du chlorhydrate de phénylhydrazine. La pâte jaune obtenue, privée des eaux-mères par compression, purifiée par deux cristallisations dans l'alcool absolu bouillant, donne des aiguilles brillantes, satinées, à peine jaunâtres, fusibles à 183°. Ce corps n'est autre que l'anhydro-formaldéhyde-phénylhydrazine $(C^6H^5Az^2)^2(CH^2)^3$ de MM. Wellington et Tollens, préparée par eux en partant de CH^2O et du chlorhydrate de phénylhydrazine : d'après ces auteurs, elle fond à 182-183° (1).

Un dosage d'azote dans le produit obtenu à partir de l'hexaméthylène-amine a confirmé la formule :

Matière	0gr,2176
Azote	40cc,2

$t = 9$; $H = 753$; $f = 8,6$.

D'où :

	Trouvé.	Calculé.
Azote 0/0	22.05	22.22

La réaction génératrice peut s'exprimer par l'équation

$$C^6H^{12}Az^4 + 4(C^6H^5Az^2)H^3.HCl = 2(C^6H^5Az^2)^2(CH^2)^3 + 4AzH^4Cl.$$

On retrouve facilement l'ammoniaque dans les liqueurs où s'est passé la réaction. Mais il est possible aussi que la réaction ait lieu en deux phases : 1° décomposition de l'hexaméthylène-amine par l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de phénylhydrazine ; 2° action de l'aldéhyde formique sur la phénylhydrazine, et il est alors naturel de retomber précisément sur le corps décrit par MM. Wellington et Tollens. La réaction est seulement plus lente qu'avec l'aldéhyde formique seule.

Ici, comme dans toutes les condensations de ce dernier corps avec les amines, nous avons l'élimination totale de l'hydrogène typique. La méthylène-phénylhydrazine CH^2=Az-AzH-C^6H^5, qui

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 46, p. 876. Paris.

correspondrait à la formule générale des aldéhydes phénylhydrazines, réagit encore sur l'aldéhyde formique pour donner la triméthylène-diphényldihydrazine

$$\begin{matrix} CH^2{=}Az{-}Az{<}^{C^6H^5}_{H} \\ CH^2{=}Az{-}Az{<}^{H}_{C^6H^5} \end{matrix} + CH^2O = \begin{matrix} CH^2{=}Az{-}Az{<}^{C^6H^5} \\ \quad\quad{>}CH^2 \\ CH^2{=}Az{-}Az{<}_{C^6H^5} \end{matrix} + H^2O.$$

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier.)

N° 95. — Chloromercurates et iodomercurate d'hexaméthylène-amine ; par M. DELÉPINE.

MM. Moschatos et Tollens (1) ont décrit d'assez nombreuses combinaisons d'hexaméthylène-amine avec des sels métalliques, des phénols, etc. J'ai décrit précédemment des combinaisons de cette base avec les sels d'argent : il en existe aussi avec les sels mercuriques. J'ai préparé trois chloromercurates et un iodomercurate, et il est bien certain qu'en variant les conditions, on pourrait en augmenter le nombre à cause de la multiplicité des fonctions basiques dans la molécule.

1° *Chloromercurate* $C^6H^{12}Az^4.2HgCl^2.H^2O$. — On obtient ce chloromercurate en ajoutant à de l'hexaméthylène-amine en solution aqueuse une solution froide également aqueuse de chlorure mercurique ; il se fait un précipité cristallisé ; on cesse l'addition de sublimé quand la précipitation ne se fait plus. On essore à la trompe et on lave à l'eau.

Analyse.

		gr
I.	Matière	0,7158
	Mercure	0,4081
	Chlorure d'argent	0,5816
II.	Matière	0,7628
	Azote	0,06063

D'où en centièmes :

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.2HgCl^2.H^2O$.
Mercure	57.01	»	57.14
Chlore	20.08	»	20.28
Azote	»	7.95	8.00

Ce corps se présente en aiguilles blanches, soyeuses ; à 100°, il

(1) *Bulletin*, t. 8, p. 96; *Lieb. Ann. Ch.*, t. 272, p. 271.

ne perd pas de poids ; à 170°, il se colore un peu, et cette coloration augmente jusqu'à 208°, température où il fond mal en une masse jaune grisâtre.

L'hexaméthylène-amine qu'il contient est encore susceptible de fixer Br^2 à la température ordinaire en donnant une poudre jaunâtre à odeur de brome à peine perceptible :

Matière	2gr,0394
Br fixé	0,4742
Br fixé 0/0	23.25

Le calcul pour la formule $C^6H^{11}Az^4.Br^2.2HgCl^2H^2O$ exige une augmentation de poids de 22,86 0/0.

2° *Chloromercurate* $C^6H^{12}Az^4.HCl.2HgCl^2.H^2O$. — Obtenu comme le précédent en remplaçant la solution aqueuse par une solution chlorhydrique, il se présente en aiguilles blanches, légères, soyeuses, fondant nettement à 165°, redevenant ensuite solides, puis se colorant vers 200° pour refondre vers 210° sous forme de pâte gris jaunâtre.

Il donne à l'analyse :

I.	Matière	0gr,5560
	Mercure	0,3028
	Chlorure d'argent	0,5406
II.	Matière	0,6582
	Azote	0,05189

D'où en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^6H^{12}Az^4.HCl.2HgCl^2.H^2O$.
Mercure	54.28	»	54.32
Chlore	24.03	»	24.10
Azote	»	7.88	7.60

Ce corps fixe aussi le brome.

3° *Chloromercurate double d'hexaméthylène-amine et d'ammonium* $(C^6H^{12}Az^4.2HgCl^2.H^2O)^2 + (AzH^4Cl.HgCl^2.H^2O)$. — Obtenu en ajoutant à une solution bouillante d'hexaméthylène-amine contenant du chlorure d'ammonium une solution concentrée de chlorure mercurique dissous à la laveur du chlorure d'ammonium ; le précipité qui se fait au point de mélange des deux liquides disparaît par sa répartition dans la masse totale ; par refroidissement, il se

fait des cristaux blancs, prismatiques, durs et denses, qui donnent à l'analyse les résultats suivants :

		gr	gr
I, II.	Matière	0,6086	0,8056
	Azote	0,04358	0,0577
III.	Matière		0,8392
	Mercure		0,4782
	Chlorure d'argent		0,7714

D'où en centièmes :

	Trouvé I.	Trouvé II.	Trouvé III.	Calculé pour la formule.
Azote	7.15	7.16	»	7.23
Mercure	»	»	57.07	57.26
Chlore	»	»	22.70	22.49

Ce chloromercurate ne change pas de poids à 100° ; il perd sa transparence vers 168°, se colore ensuite ; à 210°, il ne paraît pas fondu.

Pour bien faire voir que ce corps contient de l'azote différent de l'hexaméthylène-amine, j'ai fixé le brome à froid :

	gr
Matière	1,5530
Brome fixé	0,2790
Brome fixé 0/0	17.96

Le calcul pour la formule

$$(C^6H^{12}Az^4.Br^2.2HgCl^2.H^2O)^2 + (AzH^4Cl.HgCl^2.H^2O)$$

exige 18,36 0/0 d'augmentation de poids. Si les 9 atomes d'azote étaient de même nature et se conduisaient comme ceux de l'hexaméthylène-amine, ils exigeraient 4,5 Br, soit une fixation de 20,66 0/0 de brome.

Ces chloromercurates ne changent pas de poids à 100°. Je n'ai donc pu constater directement leur teneur en eau, et ce n'est que parce que les chiffres de l'analyse m'ont conduit nettement à ce résultat que j'ai ajouté H^2O. Chauffés à 100° pendant un certain temps avec un excès d'eau, ils subissent une décomposition : il se dégage de l'aldéhyde formique, il se forme une poudre jaune, et la liqueur surnageante filtrée chaude donne par refroidissement des cristaux qui ne sont autres qu'un chloromercurate dissous à chaud à la faveur du chlorure d'ammonium formé par la décomposition partielle du chloromercurate, suivant l'équation

$$C^6H^{12}Az^4.2HgCl^2 + 8H^2O = 6CH^2O + 2HgO + 4AzH^4Cl.$$

La poudre jaune est de l'oxyde mercurique ou de l'oxychlorure mercurique pouvant contenir un peu de chloromercurate interposé si l'ébullition a été de courte durée. En moins d'une heure, on peut obtenir un oxyde jaune, volatil sans trace de carbonisation et ne contenant plus, par conséquent, de base.

4° *Iodomercurate* $C^6H^{12}Az^4.2HgI^2.H^2O$. — J'ai préparé ce corps en ajoutant à une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine un excès de réactif de Tanret (solution d'iodomercurate de potassium avec addition d'acide acétique), puis faisant bouillir jusqu'à redissolution et laissant refroidir. Il se dépose de belles écailles jaune d'or qui donnent à l'analyse :

		gr
I.	Matière	0,7068
	Azote	0,0369
II.	Matière	0,5906
	Iodure d'argent	0,5186

D'où en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^6H^{12}Az^4.2HgI^2.H^2O$.
Azote	5.21	»	5.25
Iode	»	47.46	47.27

Ce corps fond entièrement à 165° en donnant un liquide rouge ; déjà, vers 156°, il parait se ramollir et se colore en rouge.

N° 96. — Réactions nouvelles de la morphine ; par G. BRUYLANTS.

De tous les alcaloïdes connus, la morphine est certes celui qui possède le plus de caractères distinctifs ; ses réactions de coloration sont d'une diversité très grande et, pour la plupart, d'une intensité énorme.

Par ce temps de ptomaïne qui court, quelques-uns de ces caractères ont été cependant battus en brèche : il n'est pas jusqu'aux réactions classiques produites par l'acide azotique, par le perchlorure de fer et par le réactif de Fröhde, dont il ne faudrait se défier. L'acide azotique produirait, avec les bases putréfactives, le même caractère qu'avec la morphine. L'acide gentisique et les phénols se comporteraient de la même façon qu'elle avec le perchlorure de fer, en sorte que ce réactif, que l'on avait coutume de considérer, jusque dans ces derniers temps, comme absolument impeccable, ne devrait plus inspirer qu'une confiance limitée. La réaction de

Fröhde enfin, si caractéristique et si sensible, aurait été obtenue à l'aide d'extraits provenant de cadavres en putréfaction.

Je me hâte de déclarer que tel n'est pas mon sentiment : je n'ai jamais vu se produire l'une ou l'autre de ces réactions, *dans les conditions où la morphine la fournit*, en l'absence de cet alcaloïde.

Il me semble cependant utile de noter deux réactions que j'ai observées à l'occasion d'une recherche toxicologique et que je n'ai pas vu signalées jusqu'ici.

I. Lorsqu'on chauffe la morphine ou un de ses sels, au bain de vapeur, avec un peu d'acide sulfurique cencentré pur et qu'on y ajoute une goutte de réactif de Fröhde-Buckingham (1 centigr. de molybdate par centimètre cube d'acide), il se produit une magnifique coloration verte qui persiste pendant quelque temps et disparaît ensuite.

Cette réaction est presque aussi sensible que la réaction de Fröhde proprement dite ; elle me paraît avoir quelque importance, parce qu'on voit le même réactif produire deux réactions distinctes avec la même substance, mise dans des conditions différentes, et aussi, comme nous le verrons plus loin, parce que cette coloration verte est caractéristique d'autres alcaloïdes de l'opium.

Pour la produire, il suffit de chaufler le verre de montre dans lequel on a placé la morphine et l'acide sulfurique, pendant une ou deux minutes, puis on étale une goutte du mélange sur une plaque de porcelaine blanche et on y ajoute une goutte de réactif.

On peut combiner la réaction lilas de Fröhde, la coloration verte et la réaction de Huseman, en opérant avec le même produit. Pour cela, on dissout la morphine sur un verre de montre dans une ou deux gouttes d'acide sulfurique. On en étale une partie sur la plaque de porcelaine et on ajoute autant de réactif de Fröhde : on obtient ainsi la coloration lilas caractéristique. Puis on chauffe le verre de montre au bain de vapeur, on reprend une nouvelle partie de mélange et, avec une nouvelle quantité de réactif, on produit la coloration verte. Lorsqu'on a constaté celle-ci, on introduit dans le liquide encore vert un grain de nitre, et l'on voit immédiatement la teinte verte faire place à une coloration rouge, qui pâlit au bout de quelque temps et jaunit enfin.

Je saisis cette occasion pour faire remarquer que c'est à tort que l'on recommande de chauffer le mélange de morphine et d'acide sulfurique pendant *une demi-heure* au bain de vapeur, pour produire la réaction de Huseman ; il suffit d'une à deux minutes. Quelle

que soit la pureté de l'acide et de la morphine, il se produit toujours, au bout d'une demi-heure de chauffe, une coloration violacée plus ou moins intense ; coloration qui, à la vérité, n'influe en aucune façon la réaction ultérieure au nitre, lorsqu'il s'agit d'identifier de la morphine pure. Mais il n'en est plus de même lorsque la morphine a été retirée, au cours d'une recherche toxicologique, de l'une ou l'autre partie d'un cadavre. Elle est alors toujours plus ou moins souillée de matières étrangères qui colorent parfois, d'une façon très intense, la liqueur d'essai, et il devient très difficile de saisir la gamme de couleurs produites par le nitre.

En ne chauffant le produit que pendant une à deux minutes, le mélange d'acide sulfurique et de morphine pure reste incolore, et celui d'acide et de morphine extraite du viscère est très légèrement coloré et se prête très bien à la réaction.

Je range ci-dessous, en un tableau, les colorations produites par la morphine et par quelques autres alcaloïdes de l'opium, sous l'action du réactif de Fröhde sur une solution de morphine dans l'acide sulfurique, avant et après avoir été chauffée au bain de vapeur, ainsi que celles que donne le nitre ajouté au produit de cette dernière opération.

ESPÈCE D'ALCALOIDE.	I. Réactif de Fröhde sur la solution sulfurique *avant* la chauffe.	II. Réactif de Frödhe sur la solution sulfurique *après* la chauffe.	III. Comme en II, puis addition d'un grain de nitre.
Morphine	Coloration lilas.	Coloration verte.	La coloration verte fait place à uné coloration rouge qui pâlit et disparaît.
Apomorphine	Coloration vert-bleue.	*Idem.*	*Idem.*
Oxidimorphine	Coloration bleue.	*Idem.*	Coloration violette passant au rouge.
Codéine	Coloration vert-sale, puis bleue.	*Idem.*	Comme pour la morphine.
Narcéine	Coloration brune passant au vert, puis au bleu.	Coloration vert-sale.	*Idem.*
Narcotine	Coloration verte, puis vert-brune.	Coloration verte.	Coloration violacée puis rouge fugace.
Papavérine	Coloration verte, puis bleue, puis rouge	Coloration verte, puis bleue et rouge.	La coloration verte disparaît aussitôt.
Méconine	Coloration verte très fugace.	Bleu-verdâtre.	*Idem.*
Cryptopine	Coloration vert-sale, puis vert-brunâtre.	Vert foncé.	*Idem.*

II. On sait que lorsqu'on ajoute une solution aqueuse d'acide iodique à une solution de morphine dans l'acide sulfurique, il se produit un dépôt d'iode ; en ajoutant l'acide iodique à la solution sulfurique de morphine, préalablement chauffée au bain de vapeur, on obtient, suivant les proportions réagissantes, une coloration lilas passant lentement au rouge et disparaissant ensuite, ou bien une coloration rouge. La première avec une trace d'acide iodique, la seconde avec une quantité plus forte de ce réactif.

Ce caractère a quelque importance ; comme pour la réaction décrite plus haut, on constate, en effet, des résultats absolument différents, à l'aide du même réactif, sur la même substance, placée dans des conditions différentes.

N° 97. — Sur l'infidélité des crémomètres pour apprécier la matière grasse dans les laits pasteurisés ; par **MM. P. CAZENEUVE** et **E. HADDON.**

Tous les auteurs déclarent que les crémomètres (soit de Quevenne, soit de Chevalier ou Langlet) ne peuvent être employés pour doser la crème dans le lait bouilli. Ils n'ont pas fait d'expériences précises à cet égard, d'autant plus que cette observation semble avoir peu d'intérêt au point de vue industriel, vu que le lait livré par l'industrie aux consommateurs n'est généralement pas bouilli.

Il semble, au contraire, depuis quelque temps, sous l'empire des idées prophylactiques qui règnent en médecine vis-à-vis des maladies contagieuses, que le lait pasteurisé à la température de 70 à 80° se répand de plus en plus dans la consommation, grâce à l'initiative de l'industrie laitière.

On a reconnu qu'un lait chauffé quelque temps à cette température est privé partiellement de ses microbes ferments et se conserve, par suite, plus longtemps, sans compter que les microbes pathogènes y sont détruits.

En présence de la généralisation de cette pratique, l'analyse au crémomètre de ce lait pasteurisé est une opération que le chimiste peut être tenté d'effectuer, comme s'il s'agissait d'un lait cru.

Le lait chauflé de 70 à 80° se comporte-t-il précisément comme le lait cru ?

Les globules gras ont-ils, comme dans ce dernier lait, la même tendance à surnager, au point de permettre de conclure à la richesse en matière grasse ? Nous avons fait quelques essais avec des laits pasteurisés dans ces conditions, qui méritent précisément d'être rapportés.

Nous avons expérimenté également le lait stérilisé par la méthode de l'un de nous (chauffage une heure, 98-100°), à l'abri de l'air et, enfin, du lait stérilisé à 110-115°, lait très répandu dans le commerce.

Nos expériences ont été faites avec le crémomètre Quevenne.

Nos conclusions sont évidemment applicables aux autres crémomètres.

EXPÉRIENCE A. — *Lait pasteurisé une heure à 70-75°.*

Nous avons pris une quantité de lait que nous avons divisée en trois ; deux parties ont été pasteurisées entre 70 et 75°, pendant une heure. Voici les résultats que nous avons obtenus :

		Après 27 heures de repos à 15°.
I.	Lait type cru, crème	10e division
II, III.	Lait pasteurisé, crème	4e division

EXPÉRIENCE B. — *Lait pasteurisé une heure à 80°.*

	Après 20 heures de repos à 15°.
Lait type cru, crème	10e division
Lait pasteurisé, crème.................	5e division

Après quarante heures de repos, nous avons remarqué que le lait cru avait augmenté d'une division, et l'autre de trois. On remarquera que cette attente prolongée n'est pas pratique, puisque le lait cru peut se coaguler dans l'intervalle ; d'ailleurs cette attente n'a pas suffi pour égaliser les résultats.

EXPÉRIENCE C. — *Lait stérilisé à 98-100°, pendant une heure,* (procédé P. Cazeneuve) (1), *à l'abri de l'air.*

	APRÈS 18 HEURES de repos à 15-16°.	APRÈS 21 HEURES de repos à 15-16°.	APRÈS 24 HEURES de repos à 15-16°.
Lait type cru, crème	6e division	8e division	8e division
Lait stérilisé, crème	6e division	8e division	8e division

(1) P. CAZENEUVE, Sur la stérilisation du lait (*Académie de médecine*, séance du 12 mars 1895).

La séparation est assez difficile à distinguer, parce que le lait est presque aussi blanc que la crème.

EXPÉRIENCE D. — *Lait stérilisé à 110-115°, pendant une demi-heure.*

La crème se sépare facilement et sa couleur blanche se distingue très bien, par contraste avec la teinte du lait, jauni par la chaleur.

	APRÈS 18 HEURES 1/2 de repos à 15-16°.	APRÈS 24 HEURES de repos à 15-16°.
Lait type cru	7e division	8e division
Lait stérilisé	6e division	8e division

Nous concluons de ces observations que l'emploi du crémomètre doit être absolument rejeté pour apprécier la richesse en crème d'un lait pasteurisé de 70 à 80°. Comme ce genre de lait se répand de plus en plus dans la consommation, il nous a paru bon que les chimistes analystes, ou les praticiens détenteurs de ces laits soient prévenus, à cette occasion, de l'infidélité des crémomètres.

En revanche, un lait stérilisé à l'abri de l'air, soit à 98-100°, soit à 110-115°, donne sa valeur en crème, aussi bien que le lait cru.

Si le lait bouilli à l'air rend le crémomètre inapplicable, cela tient au phénomène d'oxydation et d'insolubilisation de la caséine qui se produit.

La caséine coagulée englobe et retient les globules gras.

N° 98. — Recherches sur la stérilisation du lait et la fermentation lactique; par M. P. CAZENEUVE.

Il me paraît superflu d'insister longuement sur les avantages hygiéniques de stériliser le lait avant de le livrer à la consommation. Sa souillure possible par les microbes de la tuberculose, de la fièvre typhoïde, ou par les germes de la scarlatine, etc., le rôle modificateur chimique des microbes, dits saprophytes, qui altèrent sa nature, sont autant de motifs indiscutables qui tendent à généraliser sa stérilisation.

Depuis que les bactériologistes ont constaté la résistance relative des ferments lactiques ou autres à la température de 100°, la stérilisation à une température de 110-115° a paru s'imposer dans la pratique aux hygiénistes et aux chimistes. L'industrie, s'inspirant

de ces données, a installé des appareils destinés à chauffer, sous pression, du lait enfermé dans des flacons apprcpriés, qu'on bouche avec du liège ou des rondelles de caoutchouc, maintenues par une armature métallique (Soxhlet, Dr Budin).

Plusieurs inconvénients résultent de ce mode opératoire : le lait se colore en jaune, par suite de la réaction des alcalis sur la lactose, comme je m'en suis rendu compte par des expériences spéciales. Il prend un goût de brûlé ou de peptone désagréable. De plus, les globules de crème se fusionnent en beurre, qui surnage le lait et lui donne un fâcheux aspect. Ensuite le bouchage avec le liège et le caoutchouc est souvent infidèle ; ce dernier se fendille, s'altère avec le temps et donne au lait une saveur détestable. L'air mal chassé donne peu à peu à la crème un goût de suif.

D'autre part, l'expérience démontre que le lait chauffé à l'abri de l'air, de 97 à 100°, pendant une heure, ne subit aucune modification qui en altère la couleur ou le goût. Les globules de crème ne s'agglomèrent pas comme à 110°. Fait même digne d'attention, la crème d'un lait chauffé de 70 à 100°, pendant quelque temps, se rassemble moins facilement à la surface.

Reste à démontrer que le lait chauffé de 97 à 100°, pendant une heure, peut se conserver indéfiniment. Quant aux microbes pathogènes, ils sont évidemment détruits.

J'y suis arrivé, grâce à un outillage et à un mode opératoire spéciaux, qui permettent une désoxygénation complète du lait et du récipient et assurent la stérilisation de la fermeture.

Le lait est enfermé dans des flacons F, en verre mince, de 400 centimètres cubes de capacité (*fig.* 1, 2, 3) dont le goulot se termine par une enflure spiroïdale A (*fig.* 1), permettant de fixer par un vissage un anneau de fer-blanc D. Les flacons sont emplis jusqu'à la naissance du goulot, à 3 centimètres environ de la spire de verre. Une capsule d'étain pur C est appliquée sur l'orifice du goulot, qu'elle encapuchonne soigneusement. Cette capsule est munie, en son centre, d'un petit cône percé d'un pertuis de 0mm,5 environ. Son rebord plat repose sur une rondelle de caoutchouc B (*fig.* 1), supportée elle-même par un méplat figuré à l'extrémité du goulot, immédiatement au-dessus de la spire. On fixe solidement cette capsule, en introduisant l'anneau qui, par le vissage, exerce une forte pression sur le rebord aplati. Grâce au caoutchouc, la fermeture est hermétique. Reste libre le petit orifice du cône de la capsule, dont je vais apprécier l'utilité.

Le flacon empli de lait est logé dans un panier métallique plongeant dans l'eau d'un bain-marie, qu'on amène peu à peu à l'ébul-

lition. L'eau doit recouvrir de 1 centimètre environ les flacons qui sont immergés complètement. Le bain-marie présente un couvercle à deux trous, de 1 centimètre de diamètre environ, destinés, l'un à recevoir un thermomètre, l'autre à l'échappement de la vapeur.

L'eau ne peut pénétrer dans le lait par l'orifice presque capillaire du cône de la capsule, qui laisse s'échapper l'air, bulle à bulle, à mesure que la température s'élève.

Dans le voisinage de 100°, le lait dégage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, combinés ou dissous, lesquels purifient le flacon de toute trace d'air atmosphérique.

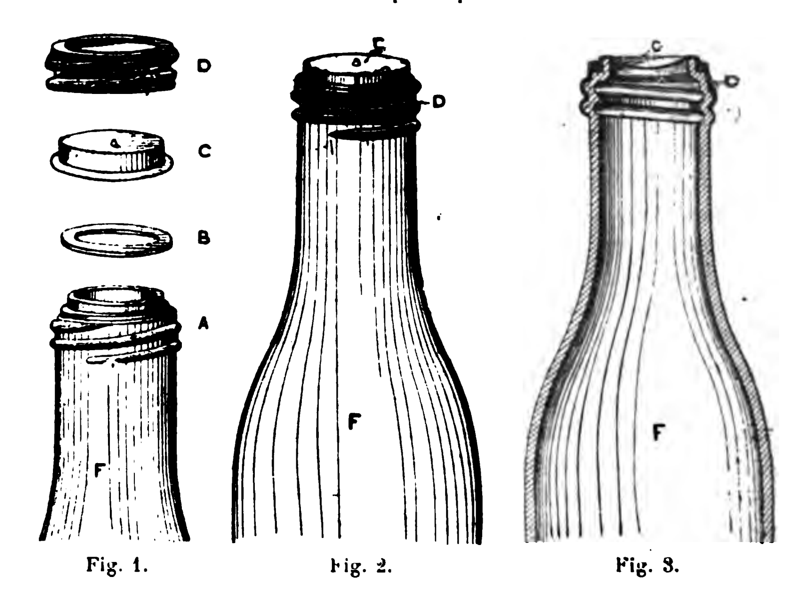


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

On maintient, pendant une heure, la pleine ébullition de l'eau, qu'on note dès que le thermomètre indique une température stable, laquelle varie de 98 à 100°, suivant la pression barométrique. Au sein de l'eau bouillante, avec une pince à mors plats, spécialement construite pour éviter toute déchirure du métal, on aplatit, par pression transversale, le petit cône de la capsule d'étain, qui se trouve ainsi obturé. On retire le flacon de l'eau. Un bon vide s'accuse par l'ébullition du lait pendant quelques instants au sortir du bain. Par refroidissement, la capsule d'étain (*fig.* 3) se déprime même sous l'action de la pression atmosphérique. Quelque sécurité que donne la fermeture, il est bon de plonger, au sortir de l'eau, l'armature du flacon dans un bain de paraffine, chauffé de 120 à 130°. Après refroidissement complet, on paraffine à nouveau

l'extrémité. Le vide, grâce à cet ensemble de précautions, est parfait et chaque flacon fait le marteau d'eau.

Le lait chauffé dans les conditions ci-dessus décrites, absolument désoxygéné et mis à l'abri de l'air, peut-il se conserver indéfiniment ?

J'ai institué à cet égard des expériences très nombreuses et très concluantes.

Une série de vingt flacons a été emplie avec du lait ayant séjourné et ayant subi des transvasements dans les boutiques de la ville ; une autre série de vingt flacons a été constituée avec du lait laissé à la température du laboratoire et ayant subi un commencement de fermentation lactique, comme l'indiquait son alcalinité plus faible ; une autre série a été composée avec du lait contaminé par du sérum de lait tourné et même putréfié.

Les flacons stérilisés dans les conditions que j'ai dites ont été exposés à la température de 35° à l'étuve pendant un mois sans subir aucune altération. D'autres séries sont conservées depuis deux mois à la température ordinaire, 15 à 20°, sans coagulation.

Le fait de la conservation me paraît absolument démontré et présente un réel intérêt pratique. La destruction des microbes dangereux n'est pas douteuse. Reste à envisager la destruction complète du ferment lactique ordinaire, laquelle offre un intérêt d'ordre biologique, sinon d'ordre pratique.

Le ferment lactique est-il réellement détruit dans nos opérations, la prolongation de la durée de la chauffe à 98-100° pouvant avoir la même efficacité que l'application d'une température de 110° pendant quelques instants ?

A-t-il été simplement atténué et se trouve-t-il incapable dans un milieu absolument désoxygéné de reprendre son activité physiologique et ses propriétés fermentatives ?

On sait que le ferment lactique est très aérobie (Pasteur, Richet) et ne peut se développer dans l'acide carbonique (Duclaux).

C'est pour résoudre ce côté biologique, qui a un intérêt théorique, sinon pratique, que j'ai institué les expériences suivantes :

Expérience I. — Tout d'abord des flacons ont été emplis seulement au tiers, chauffés, puis fermés suivant la méthode décrite. J'espérais que dans ces conditions l'air ne serait pas chassé complètement et que la fermentation lactique pourrait se développer au bout de quelque temps à l'étuve pour les cas où le ferment lactique aurait été simplement atténué. Je me suis aperçu que ces conditions apparemment nouvelles ne développaient pas davan-

tage la fermentation lactique : une série de quinze flacons de 400 centimètres cubes de capacité, ainsi en vidange, stérilisés par ma méthode, ont séjourné vingt-cinq jours à l'étuve sans altération. En ouvrant quelques-uns de ces flacons sous l'eau, j'ai constaté un vide considérable et une vingtaine de centimètres cubes de gaz constitué par un peu d'acide carbonique et un gaz inerte, sans doute de l'azote. Je n'ai pas trouvé d'oxygène. Il manquait peut-être l'élément vivifiant par excellence pour réveiller les spores lactiques atténués? L'air n'avait pas été complètement chassé pendant la chauffe, mais l'oxygène avait été absorbé par la caséine et même la lactose. Le lait avait jauni, indice de l'oxydation de la lactose; de plus, la crème surnageant était grumeleuse, composée de caséine insolubilisée, comme il s'en forme peu à peu en chauffant le lait à l'air.

J'ai relaté cette expérience qui n'est pas sans intérêt, bien qu'elle n'ait pu résoudre la question posée, faute de la présence de l'oxygène.

Expérience II. — Cinq de ces bouteilles en vidange conservées inaltérées depuis vingt-cinq jours à l'étuve, sont ouvertes, en exposant la capsule à la flamme du gaz. L'étain fondant, l'air est entré dans la bouteille grâce au vide, mais en se purgeant de tout germe à travers la flamme. Aussitôt les bouteilles ont été bouchées avec du coton stérilisé à 200°, puis portées à l'étuve à 35°.

Au bout de dix jours d'étuve le lait était absolument inaltéré. Cinq autres bouteilles ouvertes à la flamme dans les mêmes conditions et présentant un orifice arrondi de 3 à 4 millimètres ont été exposées droites dans l'étuve, sans qu'on prît même la précaution de les boucher. Elles sont restées inaltérées, sauf une, après dix jours à 35°.

Une autre bouteille, ouverte largement en coupant la capsule, avec un couteau préalablement flambé, est restée inaltérée dans le laboratoire, quinze jours à une température de 15-20° environ; mise à l'étuve à 35°, elle ne s'est coagulée qu'au bout de quatre jours de séjour. Ces faits très caractéristiques prouvent indubitablement que les germes du ferment lactique ne sont pas très abondants dans l'air, même dans celui d'un laboratoire où on opère des fermentations; ils indiquent ensuite que le ferment lactique est souvent détruit par la température du bain-marie 98-100°, soutenue pendant une heure, ou tout au moins qu'il est très atténué au point que l'oxygène lui-même ne peut lui rendre sa vitalité dans ce milieu cependant très favorable. Dans ce dernier cas, il était possible

que l'ensemencement sur gélatine peptonisée ou dans du bouillon de veau déterminât son réveil physiologique. Plus loin je relaterai mes expériences dans ce sens.

J'ajouterai que le lait utilisé avait été contaminé par du sérum de lait tourné. Il renfermait en quantité du ferment lactique à tous les degrés, sans aucun doute, de sa transformation.

Expérience III. — L'expérience précédente a été renouvelée sous une autre forme.

Du lait, également contaminé par du sérum impur, a été renfermé dans un flacon de 200 centimètres cubes, de manière à l'emplir à moitié. Le flacon a été bouché avec soin avec un bouchon de caoutchouc percé d'un trou dans lequel j'ai introduit un robinet de verre comme ceux des cloches à vide. Le robinet ouvert, le flacon a été immergé dans un bain d'eau jusqu'au-dessus du robinet. Après une heure d'ébullition, le robinet a été fermé sous l'eau avec des pinces, puis le flacon a été porté à l'étuve à 35°. Le vide paraissait exact dans le flacon : l'ébullition au sortir du bain en était l'indice.

Au bout de dix jours d'étuve, la tige creuse supérieure du robinet qui émergeait au-dessus de l'eau a été garnie d'ouate stérilisée. J'ai porté cette tige dans la flamme pour activer la stérilisation, puis j'ai ouvert le robinet qui a laissé rentrer peu à peu de l'air parfaitement filtré. Le flacon exposé à nouveau à l'étuve pendant dix jours est resté inaltéré.

Cette expérience confirme les précédents résultats et entraîne les mêmes conséquences.

Expérience IV. — Un flacon de lait stérilisé dans les conditions précédemment décrites et laissé vingt jours à l'étuve a été ouvert en perforant la capsule d'étain avec une tige de verre rougie au feu. Avec une pipette stérilisée une goutte de lait recueillie a servi à ensemencer de la gélatine peptonisée. Cette expérience, exécutée à ma demande par M. le Dr Roux, directeur du Bureau d'hygiène de Lyon, n'a donné qu'un *résultat négatif*. Il ne s'est développé aucune colonie.

J'ai alors répété l'expérience en fondant la capsule d'étain dans la flamme d'un bec Bunsen et en ensemençant avec une pipette stérilisée du bouillon de veau stérilisé à 110°. Ce bouillon est resté absolument indemne dans notre premier essai.

Ces expériences de culture ont été répétées plusieurs fois avec divers flacons d'origines variées comme lait, contaminés ou non avant la stérilisation et ayant subi vingt jours, vingt-cinq jours et

même un mois d'étuve à 35°. J'ai obtenu des résultats variables : généralement le bouillon de veau reste stérile ; de temps à autre je produis une culture pure de ferment lactique ordinaire, résultat indiquant l'existence de spores encore vivants dans le lait qui reste cependant inaltéré, malgré l'arrivée de l'oxygène.

En fait, la température de 98 à 100°, prolongée pendant une heure dans les conditions que j'ai décrites, détruit souvent, mais parfois atténue seulement le ferment lactique ordinaire de Pasteur qui passe pour le plus résistant. Mais il est nécessaire de le faire passer sur un autre terrain pour lui rendre sa végétabilité. Ce passage dans un autre terrain de culture lui a-t-il rendu son activité physiologique ? Il lui a bien rendu sa végétabilité, mais rien ne prouve qu'il lui ait restitué ses qualités comme ferment.

J'ai institué à cet égard des expériences qui seront publiées à leur heure.

D'autre part, j'ai fait des observations qui semblent prouver la destruction complète et constante des microbes ferments du lait les plus résistants, si on prolonge la chauffe une heure et demie à 98-100°. Une heure et demie de chauffe dans ces limites équivaudrait comme efficacité destructive à une demi-heure de température à 110°.

Je m'occupe d'étayer ce fait sur des preuves expérimentales indiscutables.

Tant il est vrai qu'en fouillant une question, des horizons nouveaux s'ouvrent dans le champ de l'expérimentation. C'est ainsi que l'atténuation du ferment lactique par la chaleur n'a pas été abordée jusqu'à ce jour et cependant mérite d'être creusée. L'atténuation des microbes pathogènes par cet agent donnait à penser que les microbes ferments n'échapperaient pas à cette loi commune. A côté de l'intérêt biologique réel que peuvent présenter des investigations dirigées dans cette voie, je prétends que l'industrie peut tirer un parti très sérieux des faits démontrés.

Conclusions. — A la suite de mes observations sur la conservation du lait, puis de ces expériences, j'émettrai les conclusions suivantes :

1° S'il est vrai qu'une chauffe de 110° (Pasteur, Hueppe) pendant une demi-heure est nécessaire pour tuer le ferment lactique, une température de 98-100° pendant une heure souvent le détruit et dans tous les cas toujours l'atténue au point de le rendre stérile dans ce lait désoxygéné, et cela en opérant dans les conditions

minutieuses exposées dans mon mémoire; quant aux ferments pathogènes, ils sont d'ailleurs sûrement détruits;

2° Dans l'industrie, l'outillage que j'ai décrit permettant l'immersion complète dans l'eau bouillante des flacons à stériliser et facilitant la désoxygénation totale du lait et du récipient, assure ainsi sa conservation indéfinie, sans aucune saveur de rance et sans coagulation;

3° Le lait à 98-100° a des qualités digestives et nutritives absolument démontrées par l'observation clinique et l'expérimentation (Dr Rodet) (1), au moins égales à celles du lait cru. Il a sur lui la supériorité bien connue de ne plus être le véhicule de certains microbes contagieux (Dr Budin, etc.).

Il a l'avantage sur le lait cuit à 110-120° de ne point jaunir et de ne point prendre un goût de brûlé ou de peptone si fréquemment rencontré dans les laits stérilisés à cette température;

4° Enfin, mes observations m'ont permis de constater que le ferment lactique paraît peu répandu dans l'air. La contamination du lait paraît avoir lieu surtout par le contact des objets souillés. Il est de bonne recommandation, pour l'exploitation industrielle du lait stérilisé par ma méthode, de prescrire la propreté des récipients pour le transport, c'est-à-dire les lavages fréquents à l'eau chaude.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 99. — Sur le mordant de glucine; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Les hydrates de sesquioxydes, tels que ceux d'aluminium, de fer et de chrome, ne se saturent pas quand on les teint dans l'eau distillée avec une orthodioxycétone, l'alizarine, par exemple. La présence de la chaux, sous forme de carbonate ou d'acétate, est indispensable pour la production d'une laque solide et résistant au savon. Ce phénomène doit être attribué aux propriétés acides de ces mordants, lesquelles ont besoin d'être atténuées par l'adjonction d'une base forte, servant de trait d'union entre eux et la matière colorante à fonctions phénoliques.

Dans le cas de l'alumine, l'analyse des cendres d'un tissu teint et avivé a montré que l'alumine et la chaux se trouvent dans le rapport de $2Al^2O^3$ à $3CaO$.

(1) *Revue d'hygiène*, 1894.

D'autre part, M. Rosensthiel a établi, qu'en teignant en présence d'acétate de chaux, il se fixe une molécule d'alizarine pour une molécule de chaux. Les opérations de l'avivage éliminent une grande partie de l'alumine, en moyenne 80 0/0, mais seulement une assez faible proportion de la chaux fixée pendant la teinture, 13 0/0 environ. (Schutzenberger, *Traité des mat. color.*, t. 2, p. 249). On peut donc admettre que la chaux et l'alizarine restent sur le tissu, après l'avivage, dans le rapport où elles s'y trouvaient après la teinture, et qu'on a finalement en présence 2 molécules d'alumine, 3 de chaux et 3 d'alizarine.

La formule de la laque triple pourra se représenter ainsi :

CO O-Ca-O
-O-AlO
CO

$$\left[\ldots \right]^3 Al'''$$

Les hydrates des protoxydes des métaux diatomiques, qui sont susceptibles de fonctionner comme mordants, se saturent bien quand on les teint en alizarine dans l'eau distillée. Le résultat est le même si l'on opère en présence de 1 molécule d'acétate de chaux pour 1 molécule d'alizarine. La nuance seule est influencée et tourne plus au rouge. C'est ainsi que l'oxyde de nickel donnant un violet qui correspond dans le cercle chromatique de Chevreul au *violet*, 1/10 *noir*, la nuance obtenue avec la chaux devient le *violet* 3, 1/10 *noir*.

L'oxyde de cobalt donne des résultats analogues.

La propriété des hydrates de protoxyde, de se teindre également bien, avec ou sans chaux, peut être considérée comme un corollaire de la règle suivante, qui semble générale :

« Tout mordant qui se sature dans l'eau distillée avec une matière colorante oxycétonique, se sature aussi en présence de quantités appropriées de chaux, sous la réserve que le colorant ne donne pas avec la chaux une laque indécomposable ou insoluble. »

La purpurine, par exemple, teint bien l'alumine dans l'eau distillée ou en présence de 2 molécules d'acétate de calcium. L'alizarine, l'anthrapurpurine et la flavopurpurine saturent l'oxyde stannique avec ou sans le concours de la chaux.

La différence des propriétés tinctoriales que manifestent les sesquioxydes et les protoxydes, pourra donc permettre, par une expérience qui met directement en jeu les fonctions de l'oxyde, de déterminer la classe où doit être rangée la *glucine*.

Pour fixer sur un tissu de coton de l'hydrate de glucine, je suis

parti d'un sulfate de glucinium bien cristallisé, ne renfermant pas de fer et tout au plus des traces d'alumine.

10 grammes de ce sulfate ont été dissous dans 75 centimètres cubes d'eau distillée, précipités par l'ammoniaque, et la solution a reçu du carbonate d'ammoniaque pur. Après vingt-quatre heures de repos, elle a été filtrée, puis chauffée au bain-marie pour éliminer le carbonate d'ammoniaque en excès. Il s'est formé un dépôt de carbonate de glucinium, qui a été redissous dans l'acide acétique ; le mordant ainsi préparé a été mis au volume de 100 centimètres cubes.

Le tissu, foulardé dans ce bain d'acétate de glucinium et exprimé, a été séché à l'étuve, exposé pendant vingt-quatre heures dans une atmosphère humide, à la température d'environ 35°, et dégommé dans une solution étendue d'ammoniaque, chauffée à 60°. Deux échantillons égaux ont été teints avec la même quantité d'alizarine : l'un dans l'eau distillée, l'autre avec adjonction à l'alizarine d'une quantité équimoléculaire d'acétate de chaux.

Après teinture, les échantillons bien dégorgés ont été savonnés à l'ébullition.

Ils sont également saturés et présentent une nuance *grenat* peu différente, qui correspond en moyenne au *violet rouge* 1, 4/10 *noir* du cercle chromatique de Chevreul.

Je concluerai donc de cette expérience, qu'au point de vue spécial de la teinture, la glucine se comporte comme un protoxyde et non comme un sesquioxyde.

(Collège de France, laboratoire de M. Schutzenberger.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les ferrocyanure, ruthéniocyanure et osmiocyanure de potassium ; H. DUFET (*C. R.*, t. **120**, p. 377). — Étude cristallographique de ces trois sels, répondant à la formule $MCy^6K^4\text{-}3H^2O$, et présentant un isomorphisme parfait. Ces trois sels, dont les deux derniers sont absolument incolores, cristallisent en prismes clinorhombiques, extrêmement voisins de la symétrie quadratique, sous les faces g^1 prédominante et plan de clivage parfait : m, e^1, a^1, o^1 (d^1 $b^{1/3}$ g^1).

	Ferrocyanure.	Ruthéniocyanure.	Osmiocyanure.
$a : b : c$.....	0,3936 : 1 : 0,3943	0,3936 : 1 : 0,3948	0,3929 : 1 : 0,3940
β...........	90°2′	90°6′	90°5′

L. BOURGEOIS.

Sur l'éthylate de calcium; de FORCRAND (*C. R.*, t. **119**, p. 1266). — On sait peu de chose sur les éthylates des métaux alcalino-terreux. Aussi l'auteur a-t-il songé à employer le carbure de calcium C^2Ca de M. Moissan, à la préparation de l'éthylate de calcium, pensant que la réaction pourrait être

$$C^2Ca + 2C^2H^6O = C^2H^2 + \begin{matrix} C^2H^5O \\ C^2H^5O \end{matrix}\!\!>\!Ca.$$

Mais ce carbure, chauffé en tube scellé avec de l'alcool absolu, a donné un produit d'addition de l'alcool et de la chaux anhydre, ayant à peu près la composition $3CaO + 4C^2H^6O$. Ce rapport de 3 à 4 est le même que dans la réaction de l'alcool méthylique sur la baryte anhydre. Il se forme en outre, non pas de l'acétylène pur, mais un mélange de ce gaz, d'un carbure saturé et d'un carbure éthylénique. P. ADAM.

Sur un procédé de synthèse de la phénanthridine et de ses dérivés; Amé PICTET et **A. HUBERT** [*Arch. des Sc. phys. et nat. de Genève* (3), t. **32**, p. 493]. — Les auteurs ont trouvé que la phénanthridine et ses dérivés *méso* peuvent se préparer facilement à partir de l'o.-aminobiphényle par un procédé de synthèse analogue à celui qui a été employé par Bernthsen dans la série de l'acridine. Si l'on chauffe à 250-300°, avec 3 ou 4 fois leur poids de chlorure de zinc, les dérivés acides de l'aminobiphényle, ceux-ci perdent 1 molécule d'eau et se transforment en bases phénanthridiques. La réaction est exprimée par l'équation générale :

$$\begin{matrix} C^6H^5 & CO\text{-}R \\ | & | \\ C^6H^4 \text{---} & AzH \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4\text{-}C\text{-}R \\ | \quad\quad \| \\ C^6H^4\text{-}Az \end{matrix} + H^2O.$$

En introduisant successivement dans la molécule de l'o.-amino.-biphényle les radicaux formyle, acétyle, propionyle et benzoyle, et en soumettant les produits à la condensation, les auteurs ont obtenu, avec un bon rendement, les quatre bases suivantes :

	Point de fusion.
Phénanthridine	104°
Méso-méthylphénanthridine	85°
Méso-éthylphénanthridine	54-55°
Méso-phénylphénanthridine	109°

Enfin l'o.-biphénylméthane, obtenu par l'action de l'éther chloro-carbonique sur l'aminobiphényle, leur a fourni, dans les mêmes conditions, la *phénanthridone*. P. GUYE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 22 MARS 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Est nommé membre résident :

M. ROBLINE, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise).

Est proposé pour être membre résident :

M. TORTEL, 6, rue de Suez, à Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. VIOLETTE, doyen honoraire de la Faculté des sciences de Lille, présenté par MM. MATIGNON et WILLM ;

M. OTTO GIRARD, ingénieur chimiste à Aiseau, présenté par MM. BÉHAL et MOUREU ;

M. FONZET-DIACON, chef des travaux à l'École de pharmacie de Montpellier, présenté par MM. ENGEL et BÉHAL.

M. le Président annonce que M. Ramsay F. R. S. fera une conférence sur l'argon le vendredi 29 mars, à 8 heures et demie. Il dit également que le Conseil a décidé d'offrir un banquet à son ancien président, M. Scheurer-Kestner, pour le remercier des services inappréciables qu'il a rendus à la Société ; ce banquet aura lieu le samedi 30 mars. Enfin il ajoute que les membres de la Société chimique sont invités à visiter l'exposition de physique le 17 avril, 44, rue de Rennes.

M. ENGEL. Plusieurs chimistes, notamment M. Berthelot, ont signalé l'attaque du cuivre par l'acide chlorhydrique en solution concentrée. Une étude plus complète du phénomène a fait voir à M. Engel que, à la température de 15 à 16°, l'attaque du cuivre par l'acide chlorhydrique a lieu jusqu'à une dilution de l'acide repré-

sentée sensiblement par $HCl + 10H^2O$. Avec des acides concentrés, l'attaque est relativement rapide si l'on a soin d'ajouter un peu de chlorure de platine à l'acide. Lorsque l'acide se trouve saturé de chlorure cuivreux, l'attaque devient d'une lenteur extrême, même pour des concentrations de beaucoup supérieures à $HCl + 10H^2O$. Il faudrait, d'après des expériences poursuivies pendant une année et demie au moins, douze à quinze ans pour que la limite où la réaction s'arrête complètement soit atteinte.

M. L. Simon a fait réagir les bases aromatiques primaires sur les éthers de l'acide pyruvique. Il décrit d'abord le mode de préparation de ces éthers (éthylique, amylique, isoamylique, allylique, benzylique). Le procédé le plus convenable dans l'espèce est celui qu'il a déjà indiqué antérieurement à propos du pyruvate d'amyle.

Les pyruvates alcooliques réagissent à froid sur les bases primaires en donnant un produit de condensation blanc, bien cristallisé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, un peu soluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme.

Ces produits ne correspondent à aucun des produits obtenus dans l'action de l'acide pyruvique sur les bases. Ils semblent se former dans le sens de l'équation

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CO^2R + CH^3.CO.CO^2R + (C^6H^5AzH^2)^2$$

$$= \begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C\text{-}CO^2R \\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ AzC^6H^5 \qquad Az\text{-}C^6H^5 \end{matrix} + 2H^2O + C^2H^5OH.$$

Il se serait produit ainsi une suture de deux chaînes carbonées : cette condensation présente donc une certaine analogie avec celle de Claisen et Wislicenus au moyen du sodium, et avec celle de Miller et Plochl observée avec l'aldéhyde au moyen de l'aniline.

M. Tanret expose les observations qu'il a faites sur l'état amorphe des corps fondus, à l'occasion de son étude sur les éthers acétiques des sucres. Si on fond, dans un tube effilé, les pentacétines de la glucose ou les hexacétines des inosites actives, elles restent amorphes en se solidifiant. Leur point de fusion est alors considérablement abaissé, la pentacétine α fond maintenant vers 52° au lieu de 130°, β vers 35° au lieu de 86°, etc. Mais si on chauffe ces corps amorphes pendant plus ou moins longtemps, α à 100°, pendant quatorze à quinze secondes, β pendant sept à huit heures, à 60°, ils recristallisent et, pour les fondre de nouveau, il faut les chauffer jusqu'au point de fusion du corps primitif, α à 130°, β à 86°, etc. Cette transformation de corps amorphes en corps

cristallisés s'effectue aussi en solution. Ce changement d'état s'effectue avec un dégagement de chaleur très notable. Les acétines fondues amorphes se comportent donc comme le soufre mou qui, à 98°, se transforme en soufre ordinaire, en même temps que sa température s'élève à 110°. Il en est de même des corps cristallisés, qui sont susceptibles de devenir amorphes, après avoir été fondus, ce qui s'obtient, pour un grand nombre, par refroidissement brusque.

En chauffant pendant longtemps, à 105°, de la glucose anhydre fondue, M. Tanret a pu l'obtenir cristallisée. Cette glucose ainsi cristallisée a en solution récente un pouvoir rotatoire MOINDRE que la glucose ordinaire; en quelques heures, ce pouvoir rotatoire remonte à $a_D = +52°$. La glucose posséderait donc la trirotation. L'auteur se réserve de revenir sur ce sujet.

M. MAUMENÉ, à propos de la communication de M. Tanret, rappelle un fait très important, qu'il a découvert en 1874 et dont on ne paraît pas se préoccuper dans les études relatives à l'hexélose (glucose). La partie liquide du sucre inverti (chylariose, lévulose) devient, en cinq, six, sept années, solide, hexélose dextrogyre, avec son pouvoir 52 ou 53.

M. Maumené montre, pour expliquer sa manière de concevoir la structure des corps organiques, un exemple très simple de l'application de la loi des mélanges, exemple tiré d'un corps de la chimie dite minérale, parce qu'il est presque impossible de trouver un exemple simple dans la chimie dite organique. L'exemple est celui d'un borure de fer produit par M. Moissan. Les trois analyses de ce chimiste, réduites en centièmes, sont :

Fe...	84.72	84.97	84.32
Bo................	15.28	15.03	15.68
	100.00	100.00	100.00

M. Moissan croit pouvoir traduire par la formule Fe^2Bo ces trois analyses, surtout la troisième, qu'il croit la plus exacte. Or, on a :

	Hypothèse classique.		Loi Maumené.
Fe^2	83.58	$Fe^{2.12}$...........	84.37
Bo............	16.42	Bo.............	15.63
	100.00		100.00

L'hypothèse diffère de $\frac{1}{11,67}$; la loi est identique à la meilleure analyse.

Cette éclatante preuve, jointe aux milliers d'autres fournies depuis trente et un ans, donne une force *indiscutable* aux considérations suivantes :

I. — Les hydrocarbures de la série dite *grasse* sont formés par l'union de C^2H^2 avec lui-même : 1° à poids égaux, ce qui donne successivement C^2H^2, C^4H^4, C^8H^8, $C^{16}H^{16}$, etc. ; 2° en poids déterminés par les rapports dérivés des poids égaux 5/3, 3/1, etc., unis avec les hydrocarbures CH^6, C^3H^6, C^7H^6, etc.

II. — Les composés d'hydrocarbures avec l'oxygène peuvent être indiqués par un exemple, celui de l'hexélose (glucose).

$$\underset{7\,.\,1}{C^{7}_{42}H^{6}_{6}} = 48 \text{ uni à} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad O^6 = 48$$

$$\underset{3\,.\,1}{C^{4}_{24}H^{8}_{8}} = 32 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad O^4 = 32$$

$$\underset{3\,.\,1}{C^{2}_{12}H^{4}_{4}} = 16 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad O^2 = 16$$

$$\underset{3\,.\,1}{C^{2}_{12}H^{4}_{4}} = 16 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad O^6 = 48 = 16 \times 3$$

$$\underset{15\,.\,1}{C^{5}_{30}H^{2}_{2}} = 32 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad O^4 = 32$$

$$C^2 \quad = 12 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad O^2 = 16 = 12 \times {}^4/_3$$

$$C^2 \quad = 12$$

$$\overline{C^{24}H^{24} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad O^{24}}$$

Les composés $C^mH^pO^r$ avec Az suivent la même loi.

M. Rosenstiehl adresse deux notes, en réponse à celles de M. Prudhomme sur les fuchsines et leurs dérivés sulfonés.

Dans la première, il montre, par des citations tirées de ses publications antérieures, qu'il a nettement défini ce qu'il y a de spécial dans la fonction chimique des rosanilines, qui sont à la fois alcools et amines ; dans la seconde, il répond à l'objection de M. Prudhomme, qui se refuse à voir dans les fuchsines des éthers, que la fonction éther est la conséquence de la constitution de ces corps.

Ils sont à la fois *éthers* et *amines*. De là leur ressemblance avec les sels ; ressemblance qui est au maximum pour les dérivés triamidés, mais qui décroît dans les corps deux fois amidés ; les fonctions alcooliques varient, dans les dérivés du méthane phénylé, d'une manière continue, entre deux extrêmes qui sont, d'une part, le triphénylcarbinol, à fonctions voisines de celles des acides, et son dérivé triamidé, à fonctions franchement basiques.

M. Prudhomme, dans une note sur la glucine, expose les propriétés tinctoriales différentes des sesquioxydes et des protoxydes.

Les premiers ne se saturent pas avec l'alizarine dans l'eau distillée; ils ont besoin, pour former une laque solide, du concours de la chaux. Les seconds se teignent également bien, avec ou sans chaux. La glucine, au point de vue de la teinture, se comporte comme un protoxyde.

M. Causse, à l'occasion du procédé arrêté par les chimistes américains pour le dosage de l'azote organique par le procédé Kjeldahl, communique le résultat de ses recherches. Il a étudié d'abord l'influence des doses variées de mercure ou de son oxyde, puis celle du sulfure de sodium, enfin celle de la soude, sur le pourcentage en azote. Après avoir reconnu la nécessité de diminuer le poids d'oxyde et l'inutilité du sulfure, lorsqu'il est employé en petite quantité, M. Causse expose un procédé de dosage de l'azote organique avec lequel il a obtenu des nombres identiques et généralement supérieurs à ceux que donne la chaux sodée.

La Société a reçu :

Les actes de la Société scientifique du Chili;
Un livre de M. Etard, intitulé : *Les nouvelles théories chimiques*.

SÉANCE DU VENDREDI 26 AVRIL 1895

Présidence de M. Maquenne.

Est nommé membre résident :

M. Tortel, 6, rue de Suez.

Sont nommés membres non résidents :

M. Violette, doyen honoraire de la Faculté des sciences de Lille;
M. Otto Girard, ingénieur-chimiste à Aiseau (Belgique);
M. Fonzet-Diacon, chef des travaux à l'École de pharmacie de Montpellier.

M. le Président a reçu une lettre de M. Louis d'Eichtal lui annonçant la mort de son père, M. A. d'Eichtal, membre bienfaiteur de la Société chimique; il ajoute que la Société s'associe à son deuil.

M. Béhal a cherché des procédés permettant d'obtenir à coup sûr

les campholénamides. La camphoroxime, déshydratée par l'acide chlorhydrique ne donne qu'un nitrile qui, hydraté par la potasse alcoolique, fournit l'amide campholénique fusible à 86°. Le chlorure de thionyle et le chlorure d'acétyle réagissant à froid sur la camphoroxime ne fournissent que de l'amide fusible à 130°,5 ; l'amide fusible à 106°, dont la forme cristalline, la solubilité ne se rattachent ni à l'amide 130°,5 ni à l'amide 86°, est une combinaison moléculaire de ces deux amides indissociable par cristallisation dans l'eau ou le toluène, mais dissociable par cristallisation dans l'alcool à 60°. Il en est de même de l'amide 92°.

En résumé, il n'y a que deux amides campholéniques, l'un fusible à 86°, l'autre à 130°,5. On peut passer de l'amide 130°,5 à l'amide 86° soit en le chauffant en solution alcoolique étendue avec l'acide chlorhydrique, soit en le traitant en solution benzénique par l'acide iodhydrique.

Il fixe deux HI et, abandonné quarante-huit heures à l'air libre puis neutralisé en solution aqueuse, il donne en abondance une campholénolactone bouillant à 258° fusible à 30° et de l'amide fusible à 86°.

L'amide 86° donne l'acide campholénique fusible à 50° ; l'amide 130° donne l'acide campholénique liquide bouillant à 152° sous 13 millimètres.

On passe de l'acide liquide à l'acide solide en l'éthérifiant en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, puis en saponifiant l'éther formé.

L'acide liquide, traité par la soude et l'iodure d'éthyle, donne un éther qui, saponifié, régénère l'acide liquide. L'acide solide, combiné à l'ammoniaque et chauffé à 275°, donne l'amide 86° ; l'acide liquide donne l'amide 130°,5. L'acide liquide, le nitrile et l'amide correspondants sont lévogyres; l'amide 86°, le nitrile et l'acide sont inactifs. Pensant que ces dérivés pouvaient être les racémiques de l'acide liquide, M. Béhal a essayé sans succès de dédoubler les campholénates de strychnine et de cinchonine. Mais cette preuve négative n'est pas suffisante. Il se propose d'utiliser la méthode des moisissures pour arriver à une conviction complète. En cas de résultat négatif, les deux acides et leurs dérivés seraient des isomères fumaroïdes et maléinoïdes puisqu'ils donnent à la distillation, par perte de CO^2, le même campholène.

L'auteur reviendra prochainement sur la constitution définitive de ces acides.

M. Le Bel présente une sphère destinée à éviter les calculs préa-

lables d'un cristal tout en fournissant les indices d'une face quelconque.

M. Maumené présente deux faits relatifs à l'action du permanganate de potasse. Il est réduit en Mn^2O^3 et ce sesquioxyde est ensuite réduit à la longue (quelques semaines) en se dissolvant dans l'acide $C^{12}H^{12}O^{14}$ qu'il a formé avec le sucre.

Cette expérience peut servir dans les cours et elle a de très importantes conséquences dans l'industrie.

M. Maumené, à propos d'un travail de M. Lechatelier sur les alliages définis, fait observer que l'alliage d'aluminium et cuivre cité par M. Lechatelier n'est pas le seul. M. Maumené présente un alliage formé de 1 partie d'aluminium et 7 parties de cuivre.

Cet alliage est parfaitement cristallisé et très homogène; M. Maumené a aussi préparé l'alliage, 1 gramme d'Al et 3 grammes Cu. Cet alliage est cristallisé. M. Maumené ne doute pas d'obtenir 15 ou 20 alliages conformes à sa loi générale.

MM. Auger et de Boissieu ont préparé la vanilline à partir du méthylène-eugénol, fusible à 28° et distillant dans le vide à 262°. Ce corps est transformé en méthylène-isoeugénol, fusible à 51-52° et distillant dans le vide vers 172-173°, avec une légère décomposition.

Le méthylène-isoeugénol oxydé par l'acide chromique en solution acétique fournit la méthylène-vanilline, fusible à 155-156°.

Le produit obtenu par l'action de PCl^5 sur la méthylène-vanilline, bouilli avec de l'eau, fournit immédiatement la vanilline. Mais on peut plus simplement obtenir celle-ci en la mettant en digestion pendant 8 jours avec HBr saturé à 0°. Il se sépare du charbon et il se forme de la vanilline.

M. Maquenne communique, au nom de M. Prud'homme, quelques observations préliminaires d'un travail relatif à la matière colorante connue sous le nom de *bleu patenté* (sel de chaux du *m*-oxytétraéthyldiamidotriphénylcarbinol disulfoné).

Cette couleur, dite solide aux alcalis, n'est en effet décolorée par la soude caustique assez concentrée qu'après un contact de plusieurs jours ; encore la liqueur conserve-t-elle une légère nuance rouge cerise. Celle-ci provient en réalité d'une action secondaire, qui se manifeste même à froid, mais n'est complète qu'à la suite d'une ébullition prolongée. Il se produit alors un dégagement de vapeurs de diéthylamine, formée aux dépens des groupements $C^6H^4.Az(C^2H^5)^2$ qui se transforment en C^6H^4OH, avec production d'une aurine spé-

ciale, dont le sel de soude, coloré en rouge cerise, est décoloré par les acides.

La solution de *bleu patenté*, décolorée à froid par la soude, présente les propriétés suivantes :

1° Neutralisée exactement par un acide, elle se recolore lentement à froid, rapidement à l'ébullition, par reconstitution du bleu primitif. La recoloration se fait même quand on a ajouté de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin à la solution neutre ;

2° Chauffée avec de la poudre de zinc, elle régénère le leucodérivé du bleu ;

3° Rendue acide par un excès d'acide acétique, et traitée par PbO^2, elle donne naissance à de la tétraéthylbenzidine.

La base non sulfonée, c'est-à-dire le *m*-oxytétraéthyldiamidotriphénylcarbinol, après avoir été traitée en solution alcoolique par la soude, présente des réactions analogues. M. Prud'homme conclut de ces faits à la formation, en présence de soude caustique à froid, d'un anhydride qui proviendrait de la condensation de l'hydroxyle en méta dans un des noyaux benzéniques et de l'hydroxyle relié directement au carbone méthanique.

M. Prud'homme envoie aussi une note qui porte le titre de *La question des fuchsines acides.*

M. Rosenstiehl envoie un mémoire sur l'action de l'iodure de méthyle sur le triphénylméthane-triamidé-hexaméthylé, sur le carbinol correspondant et les éthers mixtes de ce dernier.

La conclusion de ce travail est que le triamidotriphénylcarbinol possède bien la constitution que lui ont assignée les travaux de MM. E. et O. Fischer, c'est-à-dire que ce corps cumule dans sa molécule deux fonctions : la fonction d'un alcool et celle d'une triamine ; en présence des acides, la fonction alcool entre en jeu d'abord, tant que la molécule renferme encore deux atomes d'azote à l'état trivalent. Mais, dès que l'azote est lui-même saturé, à l'état d'ammonium, la fonction alcool ne se manifeste plus vis-à-vis des acides, mais seulement vis-à-vis des alcools. Les corps ammoniés de cette classe ne forment plus que des éthers mixtes.

A l'état de bases ammoniées, ces corps, très alcalins, décomposent les fuchsines, comme le ferait la soude caustique et mettent le carbinol en liberté.

Ici, la fonction basique de l'ammonium l'emporte sur la fonction alcool. A un autre point de vue, le travail de M. Rosenstiehl éclaircit diverses phases du procédé de fabrication du « vert méthyle. » Il montre d'abord que les corps incolores qui se forment pendant

la méthylation de la rosaniline ne sont pas des dérivés de la leucaniline, ainsi que l'avaient cru A.-W. Hofmann et Ch. Girard. Ce sont des dérivés de carbinols et, très probablement, d'éthers mixtes de carbinols, car ce sont ces corps qui se forment de préférence quand on opère en milieu alcoolique. Ils se forment avec une facilité à laquelle on ne s'attendait pas. M. Rosenstiehl montre que, quand on précipite par la soude une solution alcoolique de violet cristallisé, ce n'est pas le carbinol qui se précipite, mais l'éther mixte correspondant à l'alcool employé.

Les iodométhylates des leucanilines et ceux des carbinols, qui peuvent être confondus par la suite de leurs caractères communs, se distinguent aisément par une solution alcoolique de soude bouillante, qui régénère dans un cas la leucobase, dans l'autre le carbinol ou son éther mixte.

Les expériences de M. Rosenstiehl montrent que la base du violet hexaméthylé traitée par l'iodure de méthyle ne produit pas de vert, on arrive de suite au carbinol triiodométhylé, des produits contenant de l'azote secondaire, produisent du vert. Les azotes secondaires s'opposent à la saturation totale de l'azote qui conduirait à des matières incolores. M. Rosenstiehl confirme, au sujet du vert, ce que M. L. Lefèvre en a dit avec raison dans ce bulletin. Cependant un vert contenant un azote quaternaire et « deux azotes tertiaires » a été obtenu par un procédé détourné. Ce vert dérive d'un homologue inférieur à celui analysé par A. W. Hofmann et Ch. Girard.

Ces diverses réactions expliquent pourquoi les rendements de la fabrication du vert ont toujours été si faibles. Elles ont été utilisées en partie à l'usine Poirrier, à Saint-Denis, depuis 1880, pour transformer les matières incolores dont il a été question plus haut en violet hexaméthylé cristallisable. Ce violet a été, de la sorte, extrait indirectement du violet de Paris, trois ou quatre ans avant sa production synthétique. Le procédé d'utilisation a été étudié en collaboration avec M. Alfred Bourgeois, ainsi que le constate un pli cacheté, déposé à la Société industrielle de Rouen en mars 1880, et ouvert en 1891. La conclusion générale de ce travail est la suivante :

Résultats obtenus par des réactions excluant le concours de la chaleur.

Les fuchsines, les rosanilines sont amidées au même degré que les leucobases dont elles dérivent. Si ces dernières sont trois fois amidées en para, on retrouve intacte la fonction triamine dans les fuchsines et dans les rosanilines correspondantes.

La Société a reçu :

Le *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Pétersbourg;*

Le *Bulletin du Muséum d'histoire naturelle*, n° 1 et n° 2;

Principios de stereochimica, de M. Thomaz Cabreira ;

Proceedings of Yowa Academy of sciences;

Les *Œuvres complètes* de Jean Servais Stass.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 1er MAI 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. LEVAT débute en donnant des indications générales sur la production des phosphates dans le monde. Il donne ensuite des renseignements détaillés sur les gîtes de la Floride; puis, abordant la question des phosphates algériens, il montre qu'ils s'étendent sur toute la région sud de l'Algérie avoisinant les chotts, et que la quantité de phosphate qu'ils contiennent est pour ainsi dire illimitée, surtout si, par un abaissement des droits et des frais de transport, on peut aborder l'exploitation des phosphates pauvres.

M. Levat attire, en terminant, l'attention de la Société sur les scories basiques, produit qui s'obtient en traitant les fontes phosphoreuses par le procédé Thomas Gilchrist. Il a été produit, en 1894, près de 1 million de tonnes de ces matières.

La conclusion de la communication de M. Levat est quo les besoins de la consommation des phosphates sont amplement couverts, tant par les exploitations actuelles que par la production des scories métallurgiques.

M. J. JOFFRE expose le résultat des recherches qu'il a faites pour se rendre compte de la manière dont les combinaisons de l'acide phosphorique des superphosphates sont utilisées par les plantes.

Contrairement à ce que l'on enseigne généralement, les combinaisons solubles dans l'eau semblent être absorbées par les végétaux.

La proportion absorbée est sans doute minime, mais elle peut avoir une grande importance, parce que l'absorption a lieu à un

moment où la plante, ayant utilisé les matières de la graine, n'a pas encore un développement suffisant pour évaporer de grandes quantités d'eau et pouvoir ainsi extraire de la terre les substances utiles peu solubles qui y existent.

Cette manière de voir explique parfaitement les résultats des remarquables recherches de M. Schlœsing et de M. Prunet, qui ont trouvé que, lorsque les engrais sont mis en raies, ils produisent plus d'effet que lorsqu'ils sont mélangés à la terre. Cela tient à ce que, lorsqu'on met en raies, l'insolubilisation est moins rapide et que les plantes ont ainsi plus de temps pour absorber les combinaisons, solubles dans l'eau, de l'acide phosphorique.

Pour montrer combien est grande la différence entre l'action des superphosphates et celle des phosphates moulus, M. Joffre a fait végéter des betteraves dans de la cendre d'os. Eh bien, malgré ces conditions exceptionnellement favorables pour les phosphates simplement pulvérisés, l'absorption a été moins grande que pour les betteraves soumises à l'action du superphosphate dans des conditions se rapprochant de celles qui existent dans les champs.

M. Béhal présente un mémoire de M. Denigès sur deux combinaisons du sulfate mercurique avec le thiophène permettant le dosage de ce corps dans les benzines du commerce et un mémoire de M. Lepierre, intitulé : *Recherches sur le manganèse.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 100. — Sur le phosphate ammoniaco-manganeux et son emploi dans le dosage volumétrique de l'acide phosphorique; par MM. LINDEMAN et MOTTEU.

Séparer l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux, et, par la transformation du manganèse en peroxyde, déterminer la quantité d'acide phosphorique par voie iodométrique, tel est le principe du procédé d'analyse volumétrique que nous avons l'honneur d'adresser au *Bulletin de la Société chimique.*

Si le principe de la méthode est simple, son application présentait quelques difficultés. Il fallait, en effet, par le fait même du but à atteindre, former le phosphate ammoniaco-manganeux dans des

conditions opposées à celles où on s'était placé jusqu'ici pour sa préparation, c'est-à-dire opérer en présence d'un excès d'un sel manganeux, nécessaire pour assurer la séparation complète de l'acide phosphorique. Voici ce que dit, au sujet du phosphate ammoniaco-manganeux, l'auteur du dosage pondéral du manganèse, basé sur la séparation de ce métal à l'état de phosphate double de manganèse et d'ammoniaque : « Pour la détermination de l'acide phosphorique, le phosphate ammoniaco-manganeux ne convient pas, parce qu'il ne prend l'état cristallin, qui est une condition fondamentale pour que la méthode soit exécutable, que par digestion avec un excès de phosphate de sodium (1). »

La difficulté que nous indiquons était donc réelle, et c'est ce qui nous a permis de signaler particulièrement les circonstances dans lesquelles le phosphate ammoniaco-manganeux prend naissance.

Le phosphate obtenu, nous avions encore à déterminer sa solubilité dans l'ensemble des réactifs employés, pour isoler sous cette forme l'acide phosphorique.

Préparation du phosphate ammoniaco-manganeux.

D'après Otto (2), le phosphate ammoniaco-manganeux s'obtient facilement, si on mélange une solution de chlorure de manganèse, acidulée par l'acide chlorhydrique, à de l'acide phosphorique ou du phosphate de sodium. Ce mélange est chauffé jusqu'à l'ébullition dans un flacon, on y ajoute de l'ammoniaque, et on ferme immédiatement. Au début, il se sépare du phosphate manganeux, sous forme de précipité blanc hydraté, qui se transforme, après quelques minutes, en petites écailles d'éclat nacré ou brillantes comme de l'argent, qui constituent le phosphate ammoniaco-manganeux.

Heintz (3) rend faiblement ammoniacale une solution de sel manganeux, à laquelle il ajoute au préalable du chlorure d'ammonium, et la laisse tomber goutte à goutte, à travers un filtre, dans une solution de phosphate de sodium ordinaire. Il se forme ainsi, au commencement, un précipité gélatineux, qui, après peu de temps, se transforme en écailles cristallines, possédant toutes les propriétés qui, d'après Otto, caractérisent le sel double de manganèse et d'ammoniaque.

(1) W. Gibbs, *Zeit. anal. Ch.*, 1868, t. 7, p. 102.
(2) Schweigers, *Journ. f. chem. u. phys.*, 1832, t. 66, p. 228.
(3) *Pogg. Ann.*, 1848, t. 74, p. 449.

Un intéressant phénomène se produit, d'après Braun (1), si on fait agir en proportions convenables une solution de chlorure manganeux sur une solution de sel de phosphore. Si on ajoute ce dernier à une solution de sel manganeux, en laissant prédominer celui-ci, et qu'on chauffe à l'ébullition, le précipité qui, au début, est floconneux, devient cristallin et constitue vraisemblablement le phosphate basique de manganèse, avec 7 équivalents d'eau décrits par Heintz. Mais, si on renverse la manière de procéder, si on ajoute le sel manganeux à une solution fortement concentrée et en excès de sel de phosphore, il se forme à l'ébullition un beau précipité cristallin soyeux, qui, par agitation, reste suspendu dans le liquide en magnifiques nuages d'un éclat nacré.

Nous avons observé que le précipité gélatineux qui prend naissance, au début, dans ces conditions, se transforme, même à froid, au bout de quelque temps, en poudre cristalline.

W. Gibbs (2), pour séparer le manganèse à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux, procède comme suit : A la solution de sel manganeux, on ajoute une solution de phosphate de sodium beaucoup plus grande que celle nécessaire pour la formation du phosphate manganeux. Le précipité blanc qui s'est ainsi formé est redissous dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique en excès, on chauffe à l'ébullition et on ajoute un excès d'ammoniaque.

Le précipité qui prend naissance devient par l'ébullition, et même à froid, après quelque temps peu à peu cristallin et se transforme enfin complètement en belles écailles semblables à du talc et de couleur rose rouge. L'auteur recommande d'employer une capsule en platine, de maintenir le précipité dix à quinze minutes en ébullition, et, après qu'il est devenu cristallin, de le laisser dans le liquide pendant une heure, à une température voisine de 100°.

Comme conclusion, on voit que, quel que soit le procédé suivi pour obtenir le phosphate ammoniaco-manganeux, il faut toujours faire intervenir un excès d'acide phosphorique, et que ce composé ne se produit, sauf dans le cas où le point de départ est le sel de phosphore, qu'au bout d'un temps assez long, nécessaire pour amener la transformation, en présence d'un excès d'ammoniaque, du phosphate manganeux amorphe en phosphate double cristallisé. Pour utiliser le phosphate ammoniaco-manganeux pour le dosage de l'acide phosphorique, il fallait, comme nous l'avons dit plus haut, pouvoir

(1) *Zeit. anal. Ch.*, 1868, p. 343.
(2) *Zeit. anal. Ch.*, 1868, t. 7, p. 101.

séparer l'acide phosphorique en présence d'un excès de sel manganeux, et la difficulté à surmonter était de maintenir l'excès de sel de manganèse en solution dans un liquide rendu alcalin par l'ammoniaque.

Nous nous sommes d'abord adressés, pour retarder la précipitation de l'hydrate de manganèse, au chlorure d'ammonium, et nos premiers essais de dosage consistaient à filtrer rapidement le phosphate manganeux amorphe et à déterminer l'iode mis en liberté par l'excès de sel de manganèse resté en solution. Mais la hâte qu'il fallait apporter pour éviter l'altération du liquide nous a fait renoncer à cette voie. Nous avons alors pensé au citrate d'ammoniaque, et ce réactif nous a permis de réaliser avec la plus grande facilité la formation du phosphate ammoniaco-manganeux. Non seulement la précipitation d'hydrate est complètement empêchée, mais la formation du phosphate lui-même est considérablement retardée, de sorte qu'au lieu d'un précipité amorphe, se forformant brusquement et ne se transformant qu'à la longue en phosphate double cristallisé, on obtient directement celui-ci à l'état cristallin. A 50 centimètres cubes d'une solution de phosphate de sodium, renfermant environ 100 milligrammes d'acide phosphorique, on ajoute :

10 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'ammonium à 20 0/0.
10 centimètres cubes d'ammoniaque.
25 centimètres cubes d'une solution de citrate d'ammoniaque (150 gr. acide citrique, 500^{cc} d'ammoniaque, 1000^{cc} d'eau) puis enfin, un excès de sel manganeux :
25 centimètres cubes de solution de sulfate de manganèse cristallisé à 25 p. 1000.

Ce mélange prend immédiatement une teinte jaunâtre, et si on l'abandonne à lui-même à froid, sa couleur va en se fonçant de plus en plus pour devenir finalement d'un brun légèrement verdâtre, mais en conservant toujours une limpidité parfaite. Après vingt-quatre heures, on trouve les parois du vase tapissées de cristaux incolores brillants de phosphate ammoniaco-manganeux ; mais, même après plusieurs jours, la séparation de l'acide phosphorique n'est pas complète. Si on opère à chaud, les phénomènes qui se produisent sont tout différents. Sous l'action de la chaleur, la teinte jaune du liquide va d'abord en s'accentuant, puis il se décolore complètement. Quand le liquide est en ébullition, si on l'agite sans frotter les parois du vase, il se sépare bientôt de magnifiques cristaux brillants d'un aspect nacré et de couleur rose pâle de phos-

phate ammoniaco-manganeux. Au bout de quelques minutes d'ébullition, la précipitation de l'acide phosphorique est totale. Si on hâte la précipitation en frottant les parois du vase, le précipité est encore cristallisé, mais c'est plutôt une poudre cristalline qui se laisse recueillir et laver comme si on avait affaire à du sable très fin.

Dosage de l'acide phosphorique par le phosphate ammoniaco-manganeux.

Les procédés de dosage volumétrique de l'acide phosphorique peuvent se partager en deux groupes : ou bien on détermine la quantité d'acide phosphorique d'après le volume du réactif ajouté pour amener la double décomposition totale du phosphate en solution ; ou bien on sépare l'acide phosphorique à l'état de phosphate insoluble, et on évalue la teneur en acide phosphorique, en déterminant, par une liqueur titrée, la quantité de réactif entré en combinaison.

Au premier groupe se rattache le dosage de l'acide phosphorique à l'état :

1° De phosphate d'urane (1) ;

2° De phosphate de plomb (2) ;

3° De phosphate d'argent (3).

Appartient au deuxième groupe, la détermination de l'acide phosphorique sous forme de :

1° Dosage alcalimétrique (4) ;

2° Titrage de l'acide molybdique par l'ammoniaque (5) ;

3° Titrage de l'acide molybdique par l'acétate de plomb (6) ;

4° Réduction de l'acide molybdique par le zinc et dosage de l'oxyde de molybdène par le permanganate de potasse (7) ;

5° Détermination de l'ammoniaque contenue dans le précipité de phosphomolybdate (8).

(1) Neubauer, De l'urine et des sédiments urinaires (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 26, p. 2).

(2) Mohr, *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées.*

(3) Perrot, *Comptes rendus*, t. 93, p. 495; *Zeit. f. analyt. Ch.*, t. 21, p. 523. — Crismer, *Bulletin de l'Association des chimistes belges*, 1891.

(4) Stolba, *Zeit. anal. Ch.*, t. 16, p. 100. — Joly, *Comptes rendus*, t. 94, p. 529; *Chem. Zeit.*, t. 18, p. 445.

(5) Thilo, *Jahresb.* (*Fischer*), 1887, p. 289.

(6) Schindler, *Zeit. anal. Ch.*, 1888, p. 57.

(7) *D. ch. G.*, t. 15, p. 1925.

(8) Isbert und Stutzer, *Zeit. anal. Ch.*, 1887, p. 583.

C'est à cette seconde catégorie aussi, qu'appartient le dosage de l'acide phosphorique par le phosphate ammoniaco-manganeux. Le principe en a été donné plus haut. Il est le même que celui qui nous a servi pour le dosage volumétrique du plomb (1).

Comme agent d'oxydation, pour transformer en peroxyde le manganèse du phosphate ammoniaco-manganeux, nous avons employé l'eau oxygénée en solution alcaline. Ce réactif, signalé par M. Carnot (2) dans son travail sur l'emploi de l'eau oxygénée dans le dosage des métaux de la famille du fer, conduit à un précipité de la composition

$$Mn^6O^{11} = 5MnO^2,MnO \text{ (3)}.$$

Le calcul de l'acide phosphorique correspondant à la quantité d'iode mise en liberté par le peroxyde, se fera donc de la manière suivante :

$$6(AzH^4)MnPO^4.$$

Après traitement par l'eau oxygénée en liqueur alcaline, correspondent à $3P^2O^5 + 5MnO^2.MnO$.

$$5MnO^2 + 20HCl + 10KI = 5MnCl^2 + 10KCl + 5I^2,$$
$$5I^2 + 10Na^2S^2O^3 = 5Na^2S^4O^6 + 10NaI.$$

Donc $10Na^2S^2O^3 = 5I^2 = 3P^2O^5$ ou 426 d'acide phosphorique.

Fixation du titre de l'hyposulfite.

50 centimètres cubes d'une solution $\frac{N}{20}$ d'iode ou 316^{mgr},35 d'iode correspondent à une quantité d'acide phosphorique donnée par la proportion.

$$\frac{1265,4}{5I^2} : \frac{426}{3P^2O^5} = 316.35 : x.$$

$x = 106^{mgr},5$ d'acide phosphorique, par conséquent 1 centimètre cube d'une solution $\frac{N}{20}$ d'hyposulfite de sodium $= \frac{106,5}{50} = 2^{mgr},13$ d'acide phosphorique.

Nous avons déterminé le titre de notre hyposulfite en prenant 40 centimètres cubes d'une solution d'iode renfermant 6^{gr},400 d'iode par litre.

Ces 40 centimètres cubes ou 256 milligrammes d'iode ont exigé

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 9.
(2) *Ibid.*, 1889, t. 1, p. 279.
(3) *Ibid.*, 1890, t. 3, p. 394.

$42^{cc},8$ d'une solution d'hyposulfite à 12 grammes environ par litre, et correspondent à $86^{mgr},18$ d'acide phosphorique. En effet :

$$1265,4 : 426 = 256 : x,$$

$$x = 86^{mgr},18,$$

d'où 1 centimètre cube d'hyposulfite $= \frac{86,18}{42,8} = 2^{mgr},014$ d'acide phosphorique.

Nous avons contrôlé le titre de l'hyposulfite en déterminant sa relation avec l'acide phosphorique, en nous plaçant dans les conditions du dosage, et en tenant compte de la solubilité du phosphate ammoniaco-manganeux. Cette solubilité, évaluée comme nous l'indiquerons plus loin, s'élève, dans les conditions où s'effectue l'analyse, à une quantité correspondant à 4 milligrammes d'acide phosphorique.

On a pris 50 centimètres cubes d'une solution de phosphate de sodium renfermant $96^{mgr},30$ d'acide phosphorique qu'on a précipité à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux. Après transformation du manganèse en peroxyde, on a ajouté de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, et l'iode séparé a été titré à l'hyposulfite. Il a fallu employer $45^{cc},8$ d'hyposulfite. En retranchant des $96^{mgr},30$ d'acide phosphorique, 4 milligrammes pour la solubilité du phosphate, il reste $92^{mgr},30$. D'où 1 centimètre cube d'hyposulfite $= \frac{92,30}{45,8} = 2^{mgr},015$ d'acide phosphorique.

Marche de l'analyse. — Si on a affaire à un phosphate alcalin, on en prend une quantité dont la teneur en acide phosphorique ne doit pas dépasser environ 100 milligrammes, et on la dissout dans 50 centimètres cubes d'eau. On y ajoute les réactifs dont les quantités et la concentration ont été données dans la préparation du phosphate ammoniaco-manganeux, et l'on porte à l'ébullition que l'on maintient pendant cinq minutes. Après refroidissement, on filtre et on lave le vase et le précipité avec 100 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'ammonium à 0,50 0/0. La filtration et le lavage du précipité, nous avons déjà insisté sur ce point, se font avec la plus grande facilité et ne prennent que quelques minutes. Le phosphate ammoniaco-manganeux devra toujours être obtenu dans ces conditions. C'est une nécessité exigée par la solubilité du phosphate, mais ces conditions sont fort aisément réalisées. S'il s'agit, en effet, d'un phosphate insoluble, on le dissout à la manière ordinaire, et on le précipite d'abord à l'état de phosphomolybdate

d'ammonium. Ce dernier est redissous dans 10 centimètres cubes d'ammoniaque étendu de 50 centimètres cubes d'eau, et il suffira d'ajouter le reste des réactifs pour se retrouver dans le cas d'un phosphate alcalin.

Le précipité de phosphate ammoniaco-manganeux est redissous dans l'acide chlorhydrique étendu, et la solution est recueillie dans le vase où s'est faite la précipitation. On étend fortement d'eau, 250 à 300 centimètres cubes, on ajoute 1 à 4 centimètres cubes d'eau oxygénée, d'après l'abondance du précipité, puis on verse 20 centimètres cubes d'une solution de potasse à 10 0/0, et on fait bouillir dix minutes pour expulser complètement l'excès d'eau oxygénée. On refroidit le liquide, on y verse 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 0/0, et on laisse au contact quelques instants afin de détruire toute trace de peroxyde alcalin. On ajoute alors 20 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 10 0/0. La mise en liberté d'iode se fait instantanément et on titre à l'hyposulfite. Nous avons fait de nombreux essais dans le but de supprimer la précipitation par la liqueur molybdique. Les résultats obtenus nous permettent d'espérer que nous pourrons éviter l'emploi de ce réactif, et faire directement la précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux.

Détermination de la solubilité du phosphate ammoniaco-manganeux.

D'après Danmer (1), 1 partie de ce phosphate se dissout dans 32092 parties d'eau froide; 20122 parties d'eau chaude et 17755 parties d'une solution de chlorure d'ammonium à 4 0/0.

Mais, comme nous avions à tenir compte de la solubilité dans l'ensemble des réactifs employés pour former le phosphate ammoniaco-manganeux, nous avons dû procéder à la détermination de la solubilité dans des conditions déterminées. Ces conditions sont celles que nous avons spécifiées dans la marche de l'analyse.

Nous avons établi la solubilité du phosphate ammoniaco-manganeux par les expériences suivantes :

1° Un poids de $96^{mgr},7$ de phosphate double de manganèse et d'ammonium a été chauffé à l'ébullition pendant cinq minutes avec l'ensemble des réactifs employés pour la préparation (10^{cc} d'ammoniaque, 10^{cc} de la solution de chlorure d'ammonium, 25^{cc} de la solution de citrate, 25^{cc} de la solution de manganèse et 50^{cc} d'eau).

(1) *Handbuch der anorg. chem.*, 1894.

Après refroidissement, on l'a recueilli et lavé avec 100 centimètres cubes de la solution de chlorure d'ammonium à 1/2 0/0. Après dessiccation, on l'a pesé. Poids obtenu : $87^{mgr},30$. La différence : 96,7 à 87,3 = $9^{mgr},40$ représente la solubilité du phosphate ammoniaco-manganeux dans les conditions de l'expérience et équivaut à $3^{mgr},97$ d'acide phosphorique ;

2° 50 centimètres cubes d'une solution de phosphate de sodium, dont l'acide phosphorique a été pesé à l'état de pyrophosphate de magnésium, accuse $96^{mgr},30$ d'acide phosphorique. 50 centimètres cubes de la même solution de phosphate, précipité à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux dans les conditions indiquées, et pesé à l'état de pyrophosphate de manganèse (1), donne un poids de $92^{mgr},23$ d'acide phosphorique. Différence : $4^{mgr},07$ d'acide phosphorique provenant de la solubilité du sel double.

3° On a pris 50 centimètres cubes de cette même solution de phosphate de sodium renfermant $96^{mgr},30$ d'acide phosphorique. Cet acide phosphorique a été amené à l'état de phosphate ammoniaco-manganeux et, après transformation du manganèse en peroxyde, on a titré à l'hyposulfite, l'iode mis en liberté.

Il a fallu employer $45^{cc},8$ d'hyposulfite. Ces $45^{cc},8$ correspondent à $42^{cc},8$ d'une solution d'iode contenant $6^{gr},400$ d'iode par litre, ou à $273^{mgr},92$ d'iode. Donc, $96^{mgr},30$ d'acide phosphorique, en passant par le phosphate ammoniaco-manganeux, correspondent à $273^{mgr},92$ d'iode. Mais, si on calcule d'après l'équation donnée antérieurement, combien $96^{mgr},30$ d'acide phosphorique transformés en phosphate ammoniaco-manganeux devraient théoriquement mettre d'iode en liberté, on trouve que :

$$\frac{426}{P^2O^5} : \frac{1265.4}{5I^2} = 96^{mgr},30 : x.$$

$x = 286$ milligrammes d'iode. Différence : $12^{mgr},13$ d'iode. La différence, en iode, entre le chiffre calculé et le chiffre trouvé, provient de la perte en manganèse par la solubilité du phosphate ammoniaco-manganeux. Elle équivaut en acide phosphorique à la quantité donnée par la proportion : $1265.4 : 426 = 12^{mgr},13 : x$; $x = 4^{mgr},08$ d'acide phosphorique.

La solubilité du phosphate ammoniaco-manganeux, dans les conditions que nous avons fixées pour le dosage, équivaut donc à une quantité d'acide phosphorique représentée par 4 milligrammes.

(1) W. Gibbs, *Zeit. anal. Ch.*, t. 7, p. 101.

Les résultats obtenus devront, par conséquent, subir une correction, c'est-à-dire être augmentés de 4 milligrammes.

Nous donnons dans les tableaux suivants les résultats du dosage de l'acide phosphorique, par le phosphate ammoniaco-manganeux, dans un phosphate alcalin et dans un phosphate naturel, ce qui a exigé la précipitation préalable à l'état de phosphomolybdate.

Solution de phosphate de sodium.

(50cc renferment 96mgr, 30 d'acide phosphorique. Titre de l'hyposulfite, 1cc = 2mgr,015 d'acide phosphorique.)

VOLUMES EMPLOYÉS.	HYPOSULFITE versé.	ACIDE PHOSPHORIQUE Calculé.	Trouvé.	Corrigé.
	cc	mgr	mgr	mgr
50 centimètres cubes	45,8	96,30	92,30	96,30
	45,8	96,30	92,30	96,30
	45,8	96,30	92,30	96,30
	45,7	96,30	92,09	96,09
	45,8	96,30	92,30	96,30
	45,9	96,30	92,49	96,49
	45,7	96,30	92,09	96,09
	45,8	96,30	92,30	96,30
40 centimètres cubes	36,2	77,04	72,94	76,94
	36,1	77,04	72,74	76,74
	36,2	77,04	72,94	76,94
	36,2	77,04	72,94	76,94
	36,1	77,04	72,74	76,94
	36,2	77,04	72,94	76,94
30 centimètres cubes	26,6	57,78	53,60	57,60
	26,5	57,78	53,40	57,40
	26,6	57,78	53,60	57,60
	26,7	57,78	53,80	57,80
	26,6	57,78	53,60	57,60
	26,7	57,78	53,80	57,80
25 centimètres cubes	22	48,15	44,33	48,33
	22	48,15	44,33	48,33
	21,9	48,15	44,13	48,13
	21,9	48,15	44,13	48,13
	21,9	48,15	44,13	48,13
	22	48,15	44,33	48,33
20 centimètres cubes	17,1	38,52	34,46	38,46
	17	38,52	34,25	38,25
	17,1	38,52	34,46	38,46
	17,1	38,52	34,46	38,46
	17	38,52	34,25	38,25
	17,1	38,52	34,46	38,46

TABLEAU

Phosphate de Hesbaye.

(Nouvelle solution d'hyposulfite, 1cc = 2mgr,06 d'acide sulfurique.)

MATIÈRE EMPLOYÉE.	ACIDE phosphorique 0/0 à l'état de pyrophosphate de Mg.	HYPOSULFITE versé.	ACIDE phosphorique 0/0 après correction.
400 milligrammes	24,705	cc 45,8	24,59
	24,705	45,8	24,59
	24,705	45,9	24,63
	24,705	45,8	24,59
	24,705	45,8	24,59
	24,705	45,7	24,53
	24,705	46	24,69
	24,705	45,7	24,53
	24,705	45,8	24,59
	24,705	46	24,59
200 milligrammes	24,705	21,9	24,56
	24,705	21,8	24,46
	24,705	21,9	24,56
	24,705	21,9	24,56
	24,705	21,8	24,46
	24,705	22	24,66
	24,705	22	24,66
100 milligrammes	24,705	10	24,60
	24,705	10	24,60
	24,705	10	24,60
	24,705	9,9	24,39

N° 101. — Préparation de la monométhylamine; par MM. A. BROCHET et R. CAMBIER.

Les amines aromatiques ont été découvertes par Wurtz en 1849, en saponifiant les éthers cyaniques par la potasse.

$$COAzR + 2KOH = CO^3K^2 + AzH^2R.$$

Wurtz obtenait ainsi les amines primaires. A la même époque, Hofmann découvrit les amines secondaires et tertiaires par l'action des iodures alcooliques sur l'ammoniaque. Depuis, un grand nombre de procédés de préparation ont été indiqués, mais tous avaient l'inconvénient de fournir des mélanges complexes d'où il était impossible de retirer pratiquement des bases pures. Les amines ont été signalées également dans un grand nombre de produits industriels d'origine animale ou végétale. La calcination des vinasses

de betteraves notamment, en fournit de grandes quantités à l'état de mélange d'où il est presque impossible de les séparer.

Ces produits intéressants n'ont donc pu entrer dans le domaine des applications industrielles. On a tenté sans succès l'emploi du mélange des bases pour la fabrication de la potasse à la méthylamine ; les chlorhydrates servent à la préparation du chlorure de méthyle.

On obtient actuellement dans les laboratoires le monométhylamine par le procédé de Hofmann : action du brome sur l'acétamide en présence d'un alcali.

$$CH^3.CO.AzH^2 + 4KOH + 2Br = CO^3K^2 + 2KBr + CH^3.AzH^2 + 2H^2O.$$

Le procédé que nous proposons permet d'obtenir la monométhylamine dans un grand état de pureté par l'action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux.

Pour préparer le chlorhydrate de monométhylamine, nous conseillons la marche suivante : On place dans un ballon de 3 litres, relié à un bon réfrigérant par un tube de Wurtz muni d'un thermomètre, 2 kilogrammes d'aldéhyde formique commerciale à 40 0/0 et 1 kilogramme de sel ammoniac cristallisé ordinaire (1). On chauffe lentement pour effectuer la solution; le liquide devient fortement acide et se colore en jaune; vers 40°, une vive ébullition se produit, on baisse alors le feu. Il distille en abondance du méthylal, provenant de la condensation d'une partie de l'aldéhyde formique avec l'alcool méthylique que la solution commerciale renferme toujours comme impureté, cette action se produisant sous l'influence de l'acide chlorhydrique mis en liberté. On augmente peu à peu le feu, le thermomètre s'élève à 95°; on change de récipient, le liquide distillé renferme 60 à 70 0/0 de méthylal.

On concentre la solution jusqu'à commencement de précipitation du chlorhydrate d'ammoniaque en excès ; par refroidissement celui-ci précipite dans ces conditions presque intégralement.

On essore à la trompe; le liquide filtré est constitué par une solution de chlorhydrate de monométhylamine à peu près pur; par évaporation, dans le vide de préférence, on obtient le produit brut.

Le sel ammoniac en excès sert pour une opération ultérieure.

(1) On peut également employer :

Hexaméthylèneamine............	1 partie.
Acide chlorhydrique............	3 parties.

Dans ces conditions il ne se forme naturellement pas de méthylal.

Pour purifier le produit brut, on le reprend par l'alcool à 97° bouillant, on filtre; par refroidissement, le chlorhydrate de monométhylamine cristallise en magnifiques lamelles barbelées pouvant atteindre plusieurs centimètres de côté; ces cristaux sont essorés à la turbine, une exposition relativement courte dans le vide sec donne le produit pur.

Si la concentration de la solution aqueuse a été bien conduite, il ne reste plus de chlorhydrate d'ammoniaque à la reprise par l'alcool, ou du moins la quantité qui reste est suffisamment soluble dans ce liquide pour ne pouvoir être séparée.

Voici l'analyse d'un échantillon moyen ainsi obtenu (II) :

	Trouvé.		
	I.	II.	Théorie.
C	17.0	16.8	17.7
H	8.9	8.6	8.9
Cl	52.6	52.9	52.6
Az	21.0	»	20.8
	99.5		100.0

On voit donc qu'il y a un peu de sel ammoniac, lequel se dépose en petits cristaux sur les lamelles du sel de méthylamine. Pour avoir le produit pur, il faut reprendre par l'alcool absolu et à plusieurs reprises. Le produit purifié de la sorte a donné l'analyse (I). Le chloroplatinate se dépose en magnifiques prismes rouge orangé donnant à l'analyse :

	Trouvé.	Théorie pour $(CH^3.AzH^2.HCl)^2PtCl^4$.
Pt	41.20	41.19

La reprise par l'alcool du produit brut est absolument nécessaire pour enlever, sous forme d'éthylal, une légère quantité d'aldéhyde formique restant toujours non combinée.

Quant aux solutions alcooliques de l'opération précédente, elles donnent par évaporation du produit pur, mais après deux cristallisations, les lamelles sont souillées d'une matière visqueuse qui les imprègne et qui est formée de chlorhydrate de triméthylméthylènetriamine, substance non seulement incristallisable, mais qui empêche une certaine quantité de sel de méthylamine de se déposer. On ne peut empêcher la formation de ce produit, en petite quantité d'ailleurs, quelle que soit l'excès de chlorure d'ammonium

employé. Arrivé à ce point, il est préférable d'évaporer complètement dans le vide ; la masse pâteuse qui en résulte n'est pas filtrable à la trompe, mais se sépare très bien à l'essoreuse.

Le produit sirupeux est alors additionné à froid d'un excès d'aldéhyde formique. En ajoutant de la potasse en morceaux, la base vient surnager ; on la dessèche sur la potasse fondue, puis on la rectifie ; elle distille alors à 166°. On peut encore employer ces résidus pour la préparation de la triméthylamine.

Propriétés du chlorhydrate de monométhylamine. — Ce sel, qui a été cependant très étudié, est assez mal connu à l'état de pureté ; nous n'avons pu notamment trouver son point de fusion ; les ouvrages classiques indiquent que *ce point est au-dessus de 100°*. Ainsi obtenu, il fond vers 210°, peu nettement, il est vrai ; *il distille sans décomposition sensible dans le vide* à 225-230° sous la pression de 15 millimètres. Le sel fondu est excessivement dur.

Le chlorhydrate de monométhylamine est très déliquescent et très soluble ; sa solution concentrée dissout une quantité insignifiante de chlorhydrate d'ammoniaque. Il est très soluble dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid. Contrairement à la solution aqueuse, la solution alcoolique dissout à chaud une légère quantité de sel ammoniac.

Préparation du chlorhydrate de triméthylamine. — C'est à ce composé que l'on arrive finalement en chauffant le chlorhydrate d'ammoniaque avec un grand excès d'aldéhyde formique (1). Il a une importance beaucoup moins grande que le chlorhydrate de monométhylamine. Il est plus simple, pour le préparer, de partir des jus visqueux formés de chlorhydrate de triméthyltriméthylènetriamine ou du chlorhydrate de méthylamine commercial constitué, comme l'on sait, du mélange des sels des trois méthylamines. A cet effet, on chauffe au réfrigérant à reflux avec un grand excès d'aldéhyde formique et après avoir acidulé légèrement. Le produit obtenu, évaporé à sec, est additionné d'alcool et maintenu un certain temps à l'ébullition, dans le but d'enlever l'aldéhyde formique en excès sous forme d'éthylal. On évapore de nouveau à sec, puis on enlève à l'essoreuse le chlorhydrate de méthylènediméthylamine, incomplètement transformé, lequel sert pour une opération suivante. Ce composé est incristallisable et se sépare ainsi très bien du chlorhydrate de triméthylamine. Le produit restant

(1) Plöchl, *D. ch. G.*, t. 21, p. 2117.

donne par cristallisation dans l'alcool de magnifiques cristaux prismatiques.

Analyse.

	Trouvé.	Théorie pour $C^3H^{10}AzCl$.
C	38.5	37.7
H	10.6	10.5
Az	15.0	14.7
Cl	35.7	37.1
	99.8	100.0

Le chloroplatinate renferme :

	Trouvé.	Théorie pour $[(CH^3)^3Az.HCl]^2PtCl^4$.
Pt 0/0	36.6	36.8

Le chlorhydrate de triméthylamine ainsi obtenu est complètement inodore, mais il acquiert au bout de peu de temps une forte odeur de marée due probablement à une légère décomposition; il est plus soluble dans l'alcool et dans l'eau que le sel correspondant de monométhylamine.

Il fond vers 208° (point non indiqué).

Cette action de l'aldéhyde formique fournit donc un procédé pratique de préparation des méthylamines, intéressant surtout pour la mono ; les rendements sont théoriques. Une opération faite en partant de 2 kilogrammes d'aldéhyde formique commerciale à 40 0/0 et 1 kilogramme de chlorhydrate d'ammoniaque nous a donné :

Chlorhydrate d'ammoniaque inattaqué	345gr
Méthylal	380
Acide carbonique	220
Chlorhydrate de monométhylamine brut à 95 0/0 environ.	850

On peut donc facilement, du jour au lendemain, préparer au laboratoire, 1 ou 2 kilogrammes de chlorhydrate de méthylamine pur cristallisé.

(Ecole de Physique et de Chimie industrielles.)

N° 102. — Sur deux combinaisons du sulfate mercurique avec le thiophène permettant le dosage de ce corps dans les benzines de commerce; par **M. G. DENIGÈS.**

I. — Il n'existe pas actuellement de méthode analytique directe, permettant de doser le thiophène dans les benzines du commerce, où il se trouve à des doses qui atteignent souvent 10, 15 et même 20 grammes par litre.

Dans le but de remédier à cette lacune, j'ai cherché à isoler le thiophène sous forme d'une combinaison insoluble et la présence du soufre dans sa molécule m'a fait songer à employer pour cela les sels de mercure, dont l'affinité vis-à-vis des composés sulfurés organiques est bien connue.

Mais tandis que les sulfures acycliques ont, comme les mercaptans, la propriété de se combiner instantanément, à froid, avec les sels mercuriels, il n'en est pas de même du thiophène, dont le soufre se trouve enclavé dans une chaîne fermée et on ne connaît pas encore de composé d'addition de ce corps avec ces sels.

En effet, les deux dérivés mercurico-thiophénique décrits par J. Volhard (1), le thiophène monochloro-mercurique Cl-Hg-C^4H^3S et le thiophène dichloro-mercurique Cl-Hg-(C^4H^2S)-Hg-Cl sont des dérivés de substitution. D'ailleurs, ils ne se forment qu'avec le thiophène libre, et la difficulté de leur production ou leur solubilité ne peut permettre de les appliquer à une réaction quantitative.

Cependant ce sulfure cyclique, soit pur, soit très dilué dans un liquide inerte comme le benzène, peut se combiner aisément avec le sulfate mercurique employé en solution fortement acide et, selon qu'on opère, en milieu aqueux ou en présence de l'alcool méthylique, fournir deux combinaisons différentes.

Le réactif dont je me suis servi pour les préparer est ainsi composé :

Oxyde mercurique (jaune ou rouge)...........	50gr
Acide sulfurique pur.........................	200cc
Eau distillée..................................	1000cc

On mélange l'acide et l'eau et on ajoute l'oxyde en agitant; la dissolution de ce dernier est rapide, on l'accélère encore en chauffant. La liqueur refroidie est filtrée, s'il y a lieu; elle est inaltérable.

II. — Pour obtenir la combinaison thiophéno-mercurique qui se forme seule en milieu aqueux, on met dans un matras d'environ 1 litre, 200 centimètres cubes du réactif précédent et on y ajoute 1 centimètre cube de thiophène. Déjà, à froid, au bout de quelques instants, on observe un trouble blanchâtre allant peu à peu en augmentant, mais il est préférable de chauffer, dès le début, le mélange jusqu'à l'ébullition. Il se dépose alors un précipité blanc, lourd, cohérent, formé de sphéroïdes radiés, qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau bouillante. Ce précipité est ensuite es-

(1) *Liebig's Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 267, p. 172 à 185.

soré, ou mieux, étalé sur des plaques poreuses et on achève de le dessécher sur l'acide sulfurique. On peut même se contenter de laisser égoutter le filtre, de l'étaler et de faire dessécher le produit à l'air libre, enfin de compléter la dessiccation sur l'acide sulfurique.

Il renferme alors 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100-110° et répond à la formule ;

$$(SO^4Hg,HgO)^2C^4H^4S + aq. = SO^4 \langle {}^{Hg-O-Hg}_{Hg-O-Hg} \rangle SO^4,C^4H^4S + aq.$$

ainsi qu'en témoignent les résultats analytiques suivants :

	I.	II.	III.
1° Substance	0gr,7400	0gr,7660	0gr,6315
CO^2	0,1199	0,1174	0,0952
H^2O	0,3530	0,0338	0,0335

d'où :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Trouvé. III.	Calculé pour $(SO^4Hg,HgO)^2C^4H^4S + H^2O$.
C 0/0	4.42	4.18	4.11	4.26
H 0/0	0.53	0.49	0.59	0.53
2° SO^3 0/0	14.05	14.20	14.11	14.21
Hg 0/0	71.53	71.72	71.28	71.05
S (total) 0/0	8.60	8.48	8.53	8.52
Perte d'eau à 100° 0/0.	1.58	1.65	1.61	1.60

C'est donc un sulfate basique mercurico-thiophénique.

Propriétés. — Ce corps, d'une assez grande stabilité, peut, après avoir perdu son eau de cristallisation, être chauffé longtemps de 100 à 130° sans changement dans sa composition. Il ne perd même pas de son poids pendant une heure d'étuve à 150°, et ce n'est qu'au-dessus de 200° qu'il se décompose en dégageant du gaz sulfureux et du thiophène.

La lumière ne l'altère pas sensiblement.

Lorsqu'on le traite par les acides, il présente quelques phénomènes intéressants qu'il importe d'examiner de près. Mis, à la température ordinaire, en présence d'un excès d'acide sulfurique (l'expérience peut être réalisée en introduisant dans un tube à essai 5 à 10cgr du produit avec 1 à 2cc d'acide sulfurique pur), ce composé se dissout en moins d'une demi-minute; au bout d'une minute environ, la solution se trouble faiblement et devient légèrement rosée. A ce moment, elle ne donne rien par addition de quelques gouttes d'une solution sulfurique d'isatine; mais si, après cette ad-

dition, on vient à chauffer légèrement, on constate que la coloration bleue de l'indophénine commence à se manifester vers 55° et devient très intense à partir de 70°.

Si l'on remplace, dans cette expérience, l'isatine par l'alloxane ou l'alloxantine, la coloration bleu verdâtre que donnent ces produits avec le thiophène ne se montre nettement qu'un peu audessus de 60°, mais son intensité s'accroît rapidement, même sans dépasser beaucoup cette température.

A chaud, la dissolution du produit dans l'acide sulfurique est presque instantanée à partir de 50° et elle s'accompagne bien vite d'un précipité blanc de sulfate mercurique et d'une coloration rosée ; en chauffant davantage, cette coloration disparait et fait place à une teinte jaune brunâtre qui va en s'accentuant.

La substance se dissout intégralement à chaud dans l'acide chlorhydrique en dégageant du thiophène qu'on peut recueillir par distillation.

L'acide azotique l'attaque assez difficilement.

Les alcalis caustiques et l'ammoniaque sont sans action sur elle, même à chaud.

L'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins s'emparent de son mercure et mettent le thiophène en liberté.

III. — Lorsqu'on veut préparer le corps précédent, non plus avec du thiophène pur, mais avec une solution étendue de ce produit dans le benzène, on est obligé d'opérer à la température du bain-marie, en flacons bouchés ou au réfrigérant ascendant, à cause surtout du peu de solubilité du véhicule dans l'eau, à la température ordinaire.

J'ai pensé qu'en rendant le benzène thiophénique miscible au réactif mercurique, je pourrais peut-être préparer à froid la combinaison de sulfate de mercure et de thiophène.

J'ai dû éliminer tout d'abord, comme substance dissolvante, l'alcool éthylique qui a l'inconvénient de précipiter le réactif mercurique, lorsqu'on mélange ces deux liquides à volumes égaux. Au contraire, le même réactif, mélangé à trois fois son volume d'alcool méthylique (exempt d'acétone), donne une liqueur qui reste absolument limpide pendant plusieurs heures (5 à 6 heures environ), peut dissoudre jusqu'à 1/10 de son volume de benzine et précipite complètement *à froid*, au bout de quelques minutes, le thiophène pouvant se trouver dans cet hydrocarbure.

Lorsqu'on analyse les précipités ainsi obtenus, soit avec le thiophène pur, soit avec les benzines commerciales, toujours riches en

thiophène, on constate que leur composition n'est pas constante; les unes répondant à la formule précédemment donnée :

$$SO^4 < \begin{matrix} Hg\text{-}O\text{-}Hg \\ Hg\text{-}O\text{-}Hg \end{matrix} > SO^4, C^4H^4S \qquad (1)$$

les autres à une nouvelle formule :

$$SO^4 < \begin{matrix} Hg\text{-}O \\ Hg\text{-}O \end{matrix} > Hg, C^4H^4S. \qquad (2)$$

En étudiant les conditions de formation de ces composés, on constate que tandis qu'en milieu aqueux le composé thiophéno-mercurique a constamment la composition (1), quelles que soient les proportions relatives de mercure et de thiophène, en milieu méthylique, cette composition ne se retrouve que *si le thiophène est en excès par rapport au mercure.*

Lorsque, au contraire, les proportions sont renversées, le produit obtenu répond à la seconde formule et renferme $\frac{84}{812} = 0,1034$ de son poids de thiophène, ou encore $\frac{84}{600} = 0,14$ de thiophène pour 1 partie de mercure. D'ailleurs, il est faiblement jaunâtre et amorphe, tandis que l'autre combinaison mercurielle est blanche et cristalline.

Pour qu'il se forme, il faut que le poids du thiophène employé ne dépasse pas le sixième de la quantité d'oxyde de mercure contenue à l'état de sulfate dans la proportion du réactif mise en œuvre; au delà de ce poids, on obtient :

$$SO^4 < \begin{matrix} Hg\text{-}O\text{-}Hg \\ Hg\text{-}O\text{-}Hg \end{matrix} > SO^4, C^4H^4S.$$

Ces deux composés ont d'ailleurs des propriétés chimiques très voisines. Leur poids moléculaire élevé (1108 et 812) sensiblement 13 fois plus grand pour l'un et 9 fois pour l'autre, que le poids du thiophène qu'ils renferment se prêtent fort bien à la détermination du thiophène dans les benzines du commerce.

IV. 1° *Dosage en milieu aqueux.* — On met dans un flacon de 60 grammes, en verre assez épais, 20 centimètres cubes du réactif mercurique indiqué plus haut et 2 centimètres cubes de la benzine à analyser. On bouche, en maintenant le bouchon solidement fixé au flacon par un fil métallique, puis on chauffe au bain-marie bouillant pendant un quart d'heure environ, en agitant fréquemment, de façon à émulsionner la benzine dans le réactif. Au bout

de ce temps on laisse refroidir et on filtre sur un filtre taré ; on lave à l'eau bouillante, on dessèche à 110-115° jusqu'à poids constant et on pèse.

L'augmentation de poids du filtre, multipliée par le rapport $\frac{84}{1108} = 0,0758$, donne la quantité de thiophène contenue dans 2 centimètres cubes de benzine (1).

Les résultats sont des plus satisfaisants, ainsi que le témoignent les analyses suivantes pratiquées sur des solutions titrées de thiophène dans du benzène chimiquement pur, extrait par distillation avec la chaux, de l'acide benzoïque du benjoin, ou de celui dit des herbivores.

TITRE EN THIOPHÈNE du benzène employé.	POIDS DU PRÉCIPITÉ fourni par 2 cent. cubes de benzène.	QUANTITÉ DE THIOPHÈNE contenue dans 2 cent. cubes de benzène	
		Trouvée.	Calculée.
	gr	gr	gr
30 grammes par litre.......	0,777	0,0588	0,0600
20 —	0,516	0,0391	0,0400
10 —	0,259	0,0196	0,0200
5 —	0,130	0,0098	0,0100
4 —	0,103	0,0078	0,0080

Il arrive fréquemment que le sulfate mercurico-thiophénique obtenu avec les benzines commerciales, au lieu d'être blanc, comme dans le cas des solutions de thiophène pur, est coloré d'une teinte jaune ou même rougeâtre. Cette coloration, due à des traces d'impuretés sulfurées, ne correspond pas à une variation sensible dans la composition du produit, ainsi que je m'en suis assuré, et par conséquent, ne perturbe en rien l'analyse.

2° *Dosage en milieu méthylique ;* (a) *Par les pesées.* — Le procédé précédent a l'inconvénient d'exiger qu'on opère à chaud et en vase clos, à cause surtout du peu de solubilité de la benzine dans l'eau à la température ordinaire. En effectuant le dosage en milieu méthylique, en présence de suffisamment de sel mercurique pour avoir la combinaison : $SO^4{<}^{Hg-O}_{Hg-O}{>}Hg.C^4H^4S$, la précipitation se

(1) On peut encore doser le mercure dans le précipité et en déduire le thiophène correspondant, en multipliant le poids de mercure trouvé par $\frac{84}{800} = 0,105$.

fait à froid et aussi complètement que dans le cas qui vient d'être étudié.

Pour pratiquer dans ces nouvelles conditions l'analyse de la benzine, on met dans un verre 30 centimètres cubes d'alcool méthylique, 2 centimètres cubes de la benzine à titrer et on agite ; on ajoute alors *rapidement et en agitant* 10 centimètres cubes du réactif mercurique.

On filtre au bout d'environ 20 minutes, on lave à l'eau bouillante (1) et on achève le dosage, soit en desséchant le filtre à 110° et le pesant, puis multipliant par 0,1034 le poids trouvé ; soit en dosant le mercure et multipliant son poids par 0,14, pour avoir la proportion de thiophène.

Les résultats, ainsi trouvés, cadrent avec ceux du tableau précédent :

TITRE EN THIOPHÈNE du benzène employé.	POIDS DU PRÉCIPITÉ fourni par 2 cent. cubes de benzène.	QUANTITÉ DE THIOPHÈNE contenue dans 2 cent. cubes de benzène.	
		Trouvée.	Calculée.
	gr	gr	gr
30 grammes par litre.......	0,576	0,0595	0,0600
20 —	0,384	0,0397	0,0400
10 —	0,187	0,0194	0,0200
5 —	0,096	0,0099	0,0100
4 —	0,075	0,0077	0,0080

(b) *Dosage basé sur la vitesse d'apparition du précipité mercurico-thiophénique.* — Dans le cas où le thiophène se trouve à des doses très minimes dans son dissolvant, on peut, sans avoir recours aux pesées, inapplicables d'ailleurs avec les grandes dilutions, apprécier cette dose d'une manière très suffisante, en tenant compte de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle apparaît le trouble dû au sulfate mercurico-thiophénique, selon la proportion de thiophène contenue dans le liquide qu'on examine.

C'est ainsi qu'en ajoutant dans un tube à essai, à 10 centimètres cubes d'un liquide formé avec un volume de réactif mercurique et trois volumes d'alcool méthylique, 1 centimètre cube de divers

(1) Lorsqu'on lave le précipité à l'eau bouillante, on constate que les eaux de lavage sont troubles et opalescentes : ce fait est uniquement dû à la précipitation de la benzine auparavant maintenue dissoute par l'alcool méthylique concentré et non, comme on pourrait le penser, à une dissociation du sel mercuriel.

échantillons de benzène, composés de benzène pur additionné de thiophène dans des proportions variant de 1 centigramme à 1 gramme par litre, l'apparition d'une opalescence légère a lieu :

						Par litre.
Au bout	de	2 m. 50 sec.	pour	les solutions	à....	1^{cgr}
—	de	2 minutes	—	—	....	2
—	de	1 —	—	—	....	5
—	de	44 secondes	—	—	....	8
—	de	40 —	—	—	....	10
—	de	20 —	—	—	....	20
—	de	13 —	—	—	....	30
—	de	10 —	—	—	....	40
—	de	8 —	—	—	....	50
—	de	7 —	—	—	....	60
—	de	5 à 6 —	—	—	....	80
—	de	4 à 5 —	—	—	....	1^{gr}

En consultant ce tableau, moyenne d'un grand nombre d'essais, on observe des relations importantes entre le titre Q du benzène en thiophène, titre exprimé en centigrammes, et le temps *t* exprimé en secondes, qui s'écoule entre le mélange intime du benzène avec le réactif méthylique et l'apparition d'un trouble apparent dans le liquide résultant :

TITRE Q exprimé en centigrammes de thiophène par litre de benzène.	TEMPS *t* exprimé en secondes.	PRODUIT Q*t*.
1	170	170
2	120	240
5	60	300
8	44	352
10	40	400
20	20	400
30	13	390
40	10	400
50	8	400
60	7	420
80	5 à 6	400 à 480
100	4 à 5	400 à 500

On constate, en effet, qu'à partir du titre de 10 centigrammes par litre, le produit Q*t* est constant et égal à 400; les chiffres optima pour de bonnes mesures étant compris entre 10 et 50 centigrammes, car au delà de ces proportions, une différence de 1 ou 2 secondes amène un écart assez notable dans les résultats.

Par conséquent, lorsque la durée d'apparition du louche ne dépassera pas 40 secondes, on pourra appliquer la formule :

$$Qt = 400; \qquad \text{d'où} \qquad Q = \frac{400}{t}.$$

Pour les dilutions inférieures à 10 centigrammes par litre, ou, ce qui revient au même, pour des durées supérieures à 40 secondes, on aura :

$$Q = \frac{400}{t} - 1,3.$$

En effet, si nous appliquons cette formule avec les données du tableau précédent, nous obtiendrons :

TEMPS t (en secondes).	TITRE Q EN CENTIGRAMMES		DIFFÉRENCES par litre en centigrammes.
	vrai.	calculé.	
170	1	1	0
120	2	2	0
60	5	5,3	+ 0,3
44	8	7,8	− 0,2

Cette seconde méthode permettra, en outre, d'avoir en quelques instants des chiffres très approchés sur la composition d'une benzine même riche en thiophène. Il suffira pour cela d'ajouter aux 10 centimètres cubes de réactif mercurico-méthylique, une quantité de cette benzine donnant après mélange homogène une opalescence nette au bout d'un temps compris entre 10 et 40 secondes, temps avantageux pour la mesure, comme nous l'avons vu.

Avec les benzines commerciales, il faut, pour arriver à ce résultat, employer de 2 à 4 gouttes de ces liquides, dont on connaitra le volume comme suit : on prendra 1 centimètre cube de benzine dans une pipette à 2 traits de jauge et à pointe assez effilée, puis on fera écouler entièrement ce volume, assez lentement pour pouvoir compter les gouttes qu'il fournira. Soit, par exemple, 60 le nombre de ces gouttes, dont chacune représente par conséquent 1/60 de centimètre cube.

Supposons qu'en mettant 2 gouttes de cette benzine dans 10 centimètres cubes de réactif mercurico-méthylique et agitant, il se soit écoulé 25 secondes depuis l'agitation et la dissolution de la benzine

dans le réactif, jusqu'à l'apparition du trouble; on aura pour la la quantité x de thiophène contenue dans 1 litre de benzine.

$$x = \frac{400}{25} \text{ cgr.} \times \frac{60}{3} = 3^{gr},20.$$

C'est ainsi que dans un dosage, 2 gouttes d'une benzine, fournissant 72 gouttes au centimètre cube, ont, dans les conditions précédentes, donné un louche au bout de 15 secondes. Le titre Q de cette benzine était donc :

$$Q = \frac{400}{15} \text{ cgr.} \times \frac{72}{2} = 9^{gr},60.$$

La détermination pondérale avait fourni $9^{gr},45$.

Pour tous ces essais, le temps ne devra être compté qu'à partir de la solution intégrale de la benzine dans le réactif, obtenue en obturant le tube avec la pulpe du pouce et agitant vivement; il faudra de plus que le réactif ait une température comprise entre 18 et 20°.

V. — On voit aisément que le liquide mercurico-méthylique, que nous avons employé pour le dosage du thiophène, est aussi un réactif d'une exquise sensibilité pour déceler des traces de ce corps qui échappent à la réaction de l'isatine, de l'alloxane, etc. On peut, en effet, avec 10 centimètres cubes de réactif, avoir un louche net au bout de 4 à 5 minutes avec 5 millièmes de milligramme de thiophène et, par conséquent, en employant 1 centimètre cube de benzine, il est possible de déceler 5 milligrammes du composé sulfuré dans 1 litre de cet hydrocarbure.

Mais, qu'il s'agisse d'une recherche qualitative ou quantitative, le mélange d'alcool méthylique et du réactif mercurique sera toujours fait au moment du besoin (en ajoutant par exemple 75 centimètres cubes du premier, à 25 centimètres cubes du second), car, au bout de 5 à 6 heures, il commence à louchir spontanément. De plus, il ne devra pas être employé à chaud, parce que l'ébullition l'altère, alors qu'elle est sans action sur le réactif aqueux.

N° 103. — Sur les dérivés ammoniés de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane, de son carbinol et de ses éthers mixtes; par M. A. ROSENSTIEHL.

En étudiant l'action des hydracides sur diverses *fuchsines*, j'ai démontré précédemment (1) que les matières colorantes sont

(1) *Comptes rendus*, t. 116, p. 194; *Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 117. Paris, 1893.

des polyamines au même degré que les amidotriphénylméthanes correspondants. Chaque fuchsine fixe, en effet, autant de molécules d'hydracide que la leucobase correspondante, c'est-à-dire que, si la leucobase est une triamine, la fuchsine correspondante est une triamine, et, si la leucobase est une diamine, la fuchsine qui en dérive l'est aussi.

Ce sont là des conclusions qui se dégagent simplement des faits; elles sont l'argument expérimental le plus décisif contre les formules des fuchsines qui se déduisent d'une rosaniline hypothétique anhydre, et dans lesquelles un atome d'azote fonctionnerait avec ses cinq valences.

Ces recherches, qui fixent la limite de saturation chimique de la molécule des fuchsines, devaient logiquement être complétées par un travail analogue sur les rosanilines.

Ce résultat a été atteint par l'étude de l'action de l'iodure de méthyle sur l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane, sur son carbinol et sur les éthers mixtes de ce dernier.

Par son sujet même, ce travail touche par de nombreux points à l'histoire de la fabrication du *vert méthyle* ou *vert à l'iode*, dont il explique le mécanisme assez compliqué.

Une partie des faits qui seront exposés plus loin étaient connus à l'usine Poirrier déjà en 1880, mais n'étaient pas de nature à être livrés à la publicité; leur date se trouve établie par un pli cacheté ouvert en 1891 (*Soc. ind. de Rouen*, t. **19**, p. 67). Si l'on veut bien rapprocher cette date (17 mars 1880) de celle de la publication de mon mémoire « sur la constitution des sels de rosaniline et des matières colorantes analogues » (*Soc. chim. de Paris*, t. **33**, p. 342 et 426, février et mars 1880), on comprendra que les mêmes idées aient servi de point de départ pour l'un et l'autre travail; c'est à ces recherches déjà anciennes que se rattachent celles qui font l'objet du présent mémoire : elles viennent appuyer les conclusions formulées il y a quinze ans et démontrent qu'à une fuchsine qui est triamine correspond une rosaniline qui est triamine, c'est-à-dire que les trois atomes d'azote qui y sont contenus le sont bien réellement à l'état tertiaire et ne sont pas autrement liés à la molécule que ne l'est l'atome d'hydrogène qu'ils remplacent dans le noyau phénylique.

La constitution des rosanilines est bien telle qu'elle ressort des travaux de MM. E. et O. Fischer (1).

(1) M. Weil a mis récemment en doute cette constitution à laquelle, guidé par des idées préconçues, il veut en substituer une autre plus compliquée (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 205; 1895).

J'ai été secondé dans ce travail par MM. Haas et Crépieux à qui sont dues les analyses élémentaires et la détermination des solubilités. Je saisis avec plaisir l'occasion qui m'est offerte pour les remercier des soins donnés à ces expériences.

I. — *Sur la leucaniline octométhylique de MM. A.-W. Hofmann et Ch. Girard.*

En étudiant les produits secondaires de la fabrication du *vert à l'iode* en 1869 (1), MM. A.-W. Hofmann et Ch. Girard n'ont pas manqué de signaler les matières incolores qui se forment en si grande quantité aux dépens de la matière colorante. L'analyse du produit bien cristallisé les a conduits à la formule brute $C^{28}H^{42}Az^{3}I^{3}O$.

En interprétant cette formule, les auteurs, obéissant aux habitudes de l'ancienne école dualistique, firent ce que A.-W. Hofmann avait déjà fait pour la rosaniline ; ils séparèrent l'oxygène sous forme d'eau et représentèrent la constitution du nouveau corps par

$$C^{20}H^{16}Az^{3}\begin{matrix}(CH^3)^2\\ \\(CH^3)^3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CH^3I\\CH^3I\\CH^3I\end{matrix}\right\}H^2O$$

qu'ils ont appelé *leucaniline octométhylique*. Pour eux, ce n'était plus dès lors un dérivé de la rosaniline méthylée d'où il était obtenu, mais de la leucaniline méthylée.

« On ne peut douter que le corps incolore ne puisse être envisagé, si l'on veut, comme une leucaniline octométhylique et qu'il occupe, en réalité, la position que nous venons de signaler. En effet, on peut le former avec la plus grande facilité en faisant agir l'iodure méthylique directement sur la leucaniline » (2).

La suite de ce travail montrera qu'il y a ici confusion entre deux corps en réalité distincts : le dérivé iodammonié de la leucaniline octométhylique et le dérivé correspondant de la rosaniline.

Dans l'esprit des auteurs, cependant, ces deux corps se sont si bien confondus en un seul que leur description s'applique tantôt à celui préparé avec la rosaniline, tantôt à celui de la leucaniline, sans que l'on en soit prévenu. Ainsi, la formule développée qui

(1) *Comptes rendus*, t. 69, p. 593.
(2) *Loc. cit.*, p. 602.

représente le produit de l'action de l'oxyde d'argent sur le composé iodammonié, que l'on trouve page 603 :

$$\left.\begin{matrix}(CH^3)^2 \\ C^{20}H^{16}Az^3 \\ (CH^3)^3\end{matrix}\right\} \begin{matrix}CH^3OH \\ CH^3OH \\ CH^3OH\end{matrix}$$

se rapporte évidemment à un dérivé de la leucaniline (celui de la rosaniline eût contenu quatre fois le groupe OH), tandis que la manière de passer de la matière incolore au violet, par l'action de la chaleur seule, se rapporte au produit dérivé de la rosaniline ; voici comment les auteurs s'expriment à ce sujet : « La plus prompte et la meilleure manière est de chauffer l'iodure à 120° au contact de l'air ; dans ce cas, il se dégage de l'iodure de méthyle ; la masse se dissout alors dans l'alcool avec une magnifique couleur violette (1). » Cette expérience ne réussit pas avec le dérivé iodammonié de la leucaniline méthylée qui ne donne que des traces de violet, ainsi qu'on peut s'en assurer par des teintures quantitatives.

Cependant la confusion était facile en 1869, à cause de la grande ressemblance de ces corps entre eux, mais surtout à cause du peu d'importance attaché à la présence d'un atome d'oxygène de plus ou de moins dans une molécule.

Dix ans plus tard, quand les beaux travaux de MM. Em. et O. Fischer eurent fait connaître la constitution de la rosaniline, cette confusion n'était plus possible. Néanmoins, on ne trouve pas, dans leurs travaux, la preuve qu'ils aient fait eux-mêmes la distinction entre iodométhylates de leucobases et iodométhylates de carbinols. Tout au moins, n'ont-ils pas rendu attentif à la nécessité de faire cette distinction ; leur attention était, en effet, dirigée sur un autre point.

En méthylant le triamidotriphénylméthane par la méthode de Hofmann, c'est-à-dire sous pression avec de l'iodure de méthyle, ils avaient surtout pour but d'en constater l'identité avec un dérivé obtenu en condensant la diméthylaniline sur la benzaldéhyde paranitrée, qui a été ensuite amidé et méthylé (2).

Ils ont constaté que le dérivé correspondant, obtenu en partant de la benzaldéhyde métanitrée (3) était isomère du précédent ; la seule observation critique que l'on trouve dans leur note, au sujet des formules de A.-W. Hofmann et Ch. Girard, est que l'iodomé-

(1) *Loc. cit.*, p. 603.
(2) *D. ch. G.*, t. 12, p. 2344 ; 1879.
(3) *Loc. cit.*, p. 803.

thylate analysé par eux devait être méthylé neuf fois, et non *octo-méthylique*, ainsi qu'ils l'avaient admis.

La question de l'identité entre les iodométhylates de la leucaniline et ceux de la rosaniline présentait, outre l'intérêt de la vérité scientifique, un intérêt d'ordre économique.

Ces iodométhylates se forment en grande quantité dans la préparation de la matière colorante dite *vert à l'iode* ou *vert méthyle*. Était-il possible ou non d'en régénérer la matière colorante? S'ils étaient réellement des dérivés de la leucobase, il y avait peu d'espoir; tandis que la réussite était possible si on avait affaire à des iodométhylates de carbinol, ou plutôt à des iodométhylates d'éthers mixtes de carbinol amidé; car une circonstance, qui n'est pas sans conséquences, ne doit pas être perdue de vue, c'est que le *vert méthyle* était fabriqué dans un milieu alcoolique (alcool méthylique ou alcool amylique). Or, en faisant cristalliser dans l'alcool un carbinol amidé et nitré, MM. E. et O. Fischer avaient obtenu un corps dont ils ont écrit la formule $C^{22}H^{21}Az^{3}O^{2} + C^{2}H^{6}O$ et dont ils disaient « qu'il est possible que ce soit l'éther éthylique correspondant à la rosaniline hydratée » (1).

Il paraissait donc probable que les matières incolores accompagnant le *vert méthyle* étaient le résultat de la méthylation, non seulement des groupes amidés, mais aussi du groupe hydroxyle du carbinol. Ces idées, ainsi que celles sur la constitution des fuchsines que j'ai publiées à la même époque (2), ont donc motivé des recherches qui furent faites en commun avec M. Alfred Bourgeois, alors directeur de la fabrication du violet et du vert à l'usine Poirrier, à Saint-Denis. Ces recherches ont abouti à un procédé industriel mis à point par M. Bourgeois, et qui est décrit dans un pli cacheté déposé le 17 mars 1880 et ouvert d'office dix ans plus tard (3); le procédé consiste en principe à traiter les matières incolores (qui s'appelaient, en termes d'atelier, les *ammoniums* ou les *leuca*) par une solution alcoolique de soude caustique; au bout de quatre heures d'ébullition, on obtenait un corps incolore, insoluble dans l'eau, que les acides transformaient en un beau violet, d'une nuance bleutée spéciale.

Ce violet fut reconnu plus tard identique à la matière colorante mise dans le commerce en 1883-1884 par la Badische Anilin und

(1) *D. ch. G.*, t. 12, p. 800.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 342 et 426; 1880.
(3) *Bull. Soc. ind. de Rouen*, 19e année, p. 67.

Soda Fabrik de Ludwigs-hafen. C'est le *violet cristallisé* ou *hexaméthyltriamidotriphénylchlorhydrine* (1).

Grâce à ce procédé, les pertes considérables que l'on faisait alors en matière colorante se trouvaient réduites à un minimum, mais on ne put longtemps en tirer avantage : le vert malachite découvert en 1878 par Doebner devait remplacer bientôt le *vert méthyle*, qui n'offre plus aujourd'hui qu'un intérêt historique.

Mais, au point de vue scientifique cependant, la réaction signalée plus haut garde son intérêt ; elle est la meilleure démonstration de ce fait que les dérivés ammoniés formés pendant la méthylation de la rosaniline ou du *violet de Paris* ne sont pas des dérivés de leucobases, mais des dérivés de carbinols ou de leurs éthers mixtes.

Le travail qui suit est le développement scientifique de la réaction utilisée par M. Alfred Bourgeois et moi, pour régénérer le violet des sous-produits de la fabrication du vert méthyle. On verra que, si la question est complexe, elle comporte une solution nette qui conduit à des conclusions non moins précises sur la constitution des rosanilines.

II. — *Étude comparative du dérivé ammonié de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane et du dérivé du carbinol correspondant.*

Les études de A.-W. Hofmann ont été exécutées avec la rosaniline à 20 atomes de carbone, tandis que les préparations qui vont être décrites sont faites en partant du *violet cristallisé* ou chlorhydrine de l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol ; les corps obtenus sont donc des dérivés d'une rosaniline à 19 atomes de carbone, et, par conséquent, des homologues inférieurs de ceux décrits par A.-W. Hofmann et Ch. Girard. Cette circonstance ne doit pas être perdue de vue quand on constatera des différences de détail dans la description des propriétés.

D'ailleurs, non seulement ces corps appartiennent à un homologue inférieur ; mais, dans quelques cas, il y aura une différence dans le degré de méthylation : les corps obtenus par les auteurs précédents ont été préparés avec la rosaniline et peuvent contenir des groupes amidés secondaires, tandis que ceux préparés par moi sont obtenus avec une matière première dont tous les groupes amidés sont totalement méthylés.

(1) Brevets P.A. 26016, 27032, 27789.

Outre qu'il existe une différence portant sur le point de départ entre mes expériences et celles de Hofmann et Girard, je dois encore en signaler une dans le mode opératoire.

Pour la préparation de la leucaniline octométhylique, A.-W. Hofmann et Ch. Girard ont fait agir l'iodure de méthyle à chaud et sous pression sur la leucaniline. Cette manière de faire était commandée par la nécessité de méthyler au préalable les groupes amidés primaires du triamidotriphénylméthane ; nous retrouvons le même mode opératoire adopté par tous les auteurs qui ont suivi A.-W. Hofmann dans cette voie.

MM. Em. et O. Fischer en 1879, M. Doebner en 1883 ont fait réagir l'iodure de méthyle à chaud. Dans ce dernier cas cependant — le cas du vert malachite — les deux groupes amidés sont méthylés, et l'iodure de méthyle peut s'ajouter simplement à la molécule à la manière d'un hydracide. Ce n'est donc pas par nécessité, mais par tradition, que la chaleur a été employée par Doebner.

Quand l'iodure de méthyle est mis en présence d'une amine aromatique diméthylée, c'est-à-dire tertiaire, la combinaison se fait directement, et non seulement elle n'a pas besoin du concours de la chaleur, mais la réaction en dégage sensiblement ; elle est même quelquefois assez vive pour rompre le vase dans lequel on opère, si l'on ne prend ses précautions ; il faut délayer les réactifs dans l'eau ou les dissoudre dans l'alcool, quand celui-ci ne peut troubler les résultats en intervenant chimiquement. Ce mode opératoire est d'ailleurs celui adopté par A.-W. Hofmann, lors de ses classiques recherches sur les bases ammoniées.

1° *Action de l'iodure de méthyle sur le triphénylméthane triamidé hexaméthylé.*

Pour simplifier les formules des corps complexes qui vont être étudiés dans ce travail, le groupe $C^6H^4Az(CH^3)^2$ est représenté par A.

De la sorte, le violet cristallisé est $A^3{\equiv}C{-}Cl$; son carbinol $A^3{\equiv}C{-}OH$, et son méthane $A^3{\equiv}C{-}H$.

Dans une opération, on a employé :

$A^3{\equiv}C{-}H$	10^{gr}
Iodure de méthyle	13
Alcool méthylique	50^{cc}

Le mélange est abandonné à la température ambiante. D'abord, le produit paraît se dissoudre, la masse devient plus liquide, puis,

du jour au lendemain, elle se solidifie. On constate que tout est soluble dans l'eau. Dans ce moment, la réaction est achevée. Un peu de leucobase $A^3 \equiv C-H$ s'est oxydée et colore le liquide en violet.

Le produit, essoré dans le vide, est lavé à l'alcool méthylique froid ; on en obtient 19gr,5 (théorie 21gr,4).

L'alcool méthylique évaporé à sec en abandonne encore 0gr,9.

Une cristallisation dans l'eau achève de purifier ce corps.

L'ennéaméthyltriodammoniumtriphénylméthane $(ICH^3A)^3 \equiv C-H$ se présente sous forme de fines aiguilles incolores ou légèrement jaunes.

			gr
100 parties d'eau dissolvent		à 20°	4,62
—	—	à 17°	3,97
—	—	à 50° (approximativement).	13,6

On a vu qu'il est encore moins soluble dans l'alcool méthylique. Chauffé dans un tube capillaire, il bleuit à 165° et fond à 188° ; cette fusion est accompagnée d'une décomposition ; non seulement il y a dégagement d'iodure de méthyle

$$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}H = 3CH^3I + A^3 \equiv C\text{-}H,$$

mais, à cette température, la leucobase elle-même est décomposée.

Fondu rapidement sur une lame de platine, le même phénomène se produit : il y a coloration passagère en violet bleu, puis fusion ; il ne se forme pas de masse mordorée comme avec les dérivés du carbinol.

Cette réaction est caractéristique.

Le produit peut être séché à froid, dans le vide, sur de la potasse caustique.

L'analyse élémentaire montre qu'il renferme trois atomes d'iode :

	Trouvé.	Calculé.
I 0/0	46.1	47.4

ce qui correspond à la formule $C^{28}H^{40}Az^3I^3=$.

$$[I(CH^3)^3Az.C^6H^4]^3 \equiv C\text{-}H,$$

ou plus simplement :

$$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}H.$$

La quantité d'iode est toujours trouvée trop faible, car ce corps, ainsi que tous ceux de cette classe, perdent de l'iodure de méthyle, peu à peu et continuellement. Au bout de quelques mois, l'analyse

ne donne plus que 45 0/0 d'iode. Cette instabilité a été constatée déjà par A.-W. Hofmann et, après lui, par MM. Em. et O. Fischer, qui n'ont trouvé que 45,5 d'iode (1).

Action des réactifs. — Les acides étendus sont, à froid, sans action; à chaud, il y a départ d'iodure de méthyle.

L'acide nitrique concentré produit un précipité d'iode. Le nitrate d'argent ne produit dans la solution aqueuse qu'une précipitation incomplète. Mais la double décomposition caractéristique des iodures a lieu dans un milieu acidifié par l'acide nitrique étendu.

Les alcalis caustiques en solution aqueuse enlèvent l'iode incomplètement en transformant l'iodure en base d'oxyammonium.

La réaction n'est complète qu'avec l'oxyde d'argent. Il se forme une de ces bases décrites par Hofmann, solubles dans l'eau, très caustiques, déplaçant l'ammoniaque et les oxydes métalliques de leur dissolution, mais qui ne peuvent être obtenues cristallisées, ni être analysées.

Une réaction intéressante est celle d'une dissolution alcoolique de soude caustique à l'ébullition. Cette solution enlève l'iodure de méthyle sans hydroxyler la molécule; il se reforme une amine tertiaire. La déméthylation a lieu en deux phases. A un moment donné, une goutte de la dissolution alcoolique, étant acidifiée par l'acide acétique, se colore en vert par le bioxyde de plomb. Il se forme donc comme produit intermédiaire la leucobase d'un vert. Cette leucobase, qui n'a pas été isolée, car cette réaction n'est pas nette, ne peut être que le composé monoiodammonié $A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{I}$.

Un corps semblable a déjà été obtenu par MM. E. et O. Fischer par la réduction du vert méthyle par la poudre de zinc (2).

La réaction de la soude alcoolique étant poussée à sa limite — ce qui a lieu après quatre heures — on aboutit à la leucobase qui a servi de point de départ $A^3{\equiv}C{-}H$, que l'on caractérise par la coloration violette qu'elle donne en présence d'acide acétique par l'action oxydante du bioxyde de plomb.

Ceci constitue le caractère qualitatif le plus aisé à constater, qui différencie ce dérivé triodammonié des autres qui seront décrits plus loin : la solution alcoolique de soude bouillante le convertit en leucobase, c'est-à-dire en corps que l'acide acétique ne colore qu'avec le concours du bioxyde de plomb. On verra, dans la suite, que les dérivés des carbinols donnent, dans la même circonstance,

(1) *D. ch. G.*, t. 11, p. 2344; 1879.
(2) *D. ch. G.*, t. 12, p. 2349.

des colorations par l'acide acétique sans le concours d'un agent oxydant.

2° *Action de l'iodure de méthyle sur l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol.*

Si l'action de l'iodure de méthyle a été simple sur la leucobase $A^3\equiv C\text{-}H$ et s'est bornée à faire un produit d'addition, il n'en est plus ainsi quand il s'agit du carbinol $A^3\equiv C\text{-}OH$.

Il y a, en effet, dans cette molécule, deux points qui sont attaquables : le groupe A, qui est $C^6H^4Az(CH^3)^2$ amidé et non saturé, et le groupe OH, en état d'entrer en double décomposition avec l'iodure de méthyle.

Il en résulte que, quelque précaution que l'on prenne, que l'on opère en présence d'eau ou d'alcool, à froid ou à chaud, toujours on constate que la masse se colore en violet. Bientôt, de petits cristaux mordorés se séparent du liquide et lui communiquent des reflets chatoyants. Ce corps, isolé du mélange, a été reconnu pour être l'iodhydrine $A^3\equiv C\text{-}I$, composé à peu près insoluble dans l'eau froide, que l'on obtient, d'autre part, facilement en versant dans une dissolution aqueuse de violet cristallisé $A^3\equiv C\text{-}Cl$, une dissolution d'iodure de potassium.

La formation de ce composé est en ceci gênante, qu'elle rend incertaines les conclusions que l'on peut tirer sur la constitution du produit principal de la réaction.

Ce composé est-il $(ICH^3A)^3\equiv C\text{-}OH$, ou ne serait-il pas plutôt $(ICH^3A)^3\equiv C\text{-}OCH^3$?

L'analyse élémentaire ne permet pas de trancher la question. Aussi le but principal que l'on a eu en vue, dans les développements qui suivent, a été de savoir si, oui ou non, un iodométhylate du carbinol existe, ou si ce composé incolore est un dérivé du carbinol méthoxylé.

La formation d'un pareil composé serait précisément la conséquence de la présence de l'iodhydrine violette dans les produits de la réaction.

Dans ce cas, celle-ci doit se passer entre 4 molécules d'iodure de méthyle et 2 de carbinol :

$$4CH^3I + 2A^3\equiv C\text{-}OH = (ICH^3A)^3\equiv C\text{-}OCH^3 + A^3\equiv C\text{-}I.$$

Si, au contraire, le groupe OH du carbinol ne réagit pas avec l'iodure de méthyle, l'équation serait indubitablement :

$$3CH^3I + A^3\equiv C\text{-}OH = (ICH^3A)^3\equiv C\text{-}OH.$$

Un premier résultat des essais institués dans le but de décider entre les deux équations, a été de constater que la quantité de violet est variable, et qu'elle peut être réduite à un minimum négligeable de 2 0/0, le maximum obtenu a été de 47 0/0. Le maximum se produit quand on n'observe pas la précaution d'agiter le mélange d'eau, de carbinol et d'iodure de méthyle : dans ces conditions, les deux réactifs, qui sont insolubles et plus lourds que l'eau, tombent dans le fond du vase ; le carbinol paraît se dissoudre dans l'iodure, et le violet commence à se former. Si l'on agite fréquemment, au contraire, il se forme peu de violet (1).

Préparation.

Carbinol $A^3{\equiv}C\text{-}OH$	10gr
Eau	100
Iodure de méthyle	25

Le mélange se fait à froid, en agitant. Le vase qui convient le mieux est un matras, muni d'un tube cohobateur étiré, mais non fermé. On abandonne à la température du laboratoire et on secoue fréquemment pendant six ou huit heures. On laisse reposer jusqu'au lendemain. On trouve l'excès d'iodure de méthyle dans le fond du matras et recouvert de la couche aqueuse limpide. L'eau et l'iodure sont colorés en violet. On distille l'iodure de méthyle ; par une goutte de soude, on décolore le liquide, on recueille sur filtre la petite quantité de carbinol et on évapore, au bain-marie d'abord, dans le vide ensuite, le liquide qui abandonne, à l'état incolore, 20 grammes de produit (théorie 20gr,9).

Recristallisé dans l'eau, jusqu'à ce que la solubilité soit devenue constante, et séché à froid dans le vide sur de la potasse caustique, le composé donne à l'analyse élémentaire des chiffres qui s'accordent avec la formule $(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OH.3H^2O$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{28}H^{40}Az^3I^3O.3H^2O$.
C	38.2	38.9
H	5.7	5.3
Az	4.8	4.8
I	43.0	43.8

On voit que le composé iodométhylé fixe à froid 3 molécules d'eau, qu'on ne peut enlever, par les procédés chimiques, sans

(1) C'est du moins l'explication qui répond le mieux aux phénomènes observés. Cependant, il est possible que l'iodure de méthyle soit réellement saponifié par l'eau, en présence du carbinol, et qu'il se forme de l'alcool méthylique et de l'acide iodhydrique. Ce dernier seul entrerait alors en réaction.

provoquer en même temps le départ d'une partie de CH^3I. Pour empêcher ce départ, la dessiccation a été tentée dans la vapeur d'iodure de méthyle à 150° et elle a parfaitement réussi.

L'eau commence à se dégager vers 100° C, au bout d'une heure de chauffe à 150°, le poids reste constant.

Le dosage d'iode a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{28}H^{40}Az^2O$
I 0/0	46.12	46.7

au lieu de 43 0/0 trouvés dans le corps hydraté.

Ces résultats mettent hors de doute l'existence d'une combinaison hydratée et d'une combinaison anhydre.

Les essais faits dans le but de constater la formation du produit intermédiaire, monoiodométhylé, ont échoué. Ce point a été expérimenté avec soin. Ce corps intermédiaire $A^2{=}C{<}^{A.CH^3I}_{OH}$ existe, c'est le carbinol du vert $A^2{=}C{<}^{A.CH^3I}_{I}$, analogue du *vert méthyle*, mais il a dû être préparé par une autre voie. Pendant l'action de l'iodure de méthyle sur l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol, on constate bien la formation du violet, mais, à aucun moment, on n'observe la formation du vert, autrement que par des colorations vertes qui se manifestent au contact des filtres ou des bouchons. La quantité qui s'en forme est insignifiante. En ceci, le carbinol hexaméthylé se comporte tout autrement que ne le fait la base du violet de Paris, qui donne naissance, dans ces conditions, à près de 50 0/0 de *vert méthyle.*

On peut en induire, que la matière première qui forme le vert méthyle n'est pas le violet hexaméthylé, contenu dans le violet de Paris, mais le violet non totalement méthylé, contenant des groupes amidés secondaires. Et cela est logique, car ces violets ne peuvent s'ammonier totalement, avant d'être totalement méthylés. De sorte que ce qui donne naissance aux produits incolores secondaires de la fabrication du vert, ce n'est pas le violet tétraméthylé, ni le vert lui-même, mais bien le violet hexaméthylé qui s'y trouve mélangé (1).

Ce point étant bien établi, à savoir que l'hexaméthyltriamido-

(1) M. Léon Lefèvre, dans une discussion très serrée des faits connus relatifs au *vert à l'iode*, est arrivé à ce résultat : que le *vert à l'iode* analysé par MM. A. W. Hofmann et Ch. Girard est un corps incomplètement méthylé dans deux groupes amidés sur trois. Ce qui précède vient à l'appui de sa manière de voir (*Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 13, p. 247 et 252).

triphénylcarbinol ne forme directement qu'un seul composé qui est l'ennéaméthyltriodammoniumtriphénylcarbinol, il y a lieu de donner la description de ce corps.

Propriétés. — Le composé $(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OH$ se présente sous forme de cristaux incolores, plus solubles dans l'eau que le dérivé méthanique correspondant.

Solubilité comparée dans 100 grammes d'eau :

	I.	II.
	gr	gr
$(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}H$ à 17°..........	3,97	»
$(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OH$ à 16°.........	16,02	16,81

On a vu que le dérivé méthanique se dissout à peine dans l'alcool ; le dérivé carbinolique est un peu plus soluble; les acides à froid ne le colorent qu'à la longue légèrement en vert; à chaud, la coloration se produit plus rapidement; elle est due au départ de 2 molécules CH^3I sous l'influence de la chaleur.

Il n'y a pas double décomposition entre l'hydroxyle alcoolique et les acides, tant que les 3 atomes d'azote sont ammoniés.

L'acide nitrique concentré met de l'iode en liberté ; l'acide étendu, au contraire, déplace l'iode sous forme d'acide iodhydrique, ainsi que le prouve l'action du nitrate d'argent qui ne donne de précipité d'iodure d'argent qu'en présence d'un peu d'acide nitrique.

La soude caustique, en solution aqueuse concentrée, précipite la solution aqueuse du carbinol triodammonié; ce précipité est un mélange inséparable du corps primitif non altéré et d'une base oxyammoniée, ainsi que le prouve l'essai suivant :

20 grammes de produit $(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OH$ sont dissous à chaud dans 50 centimètres cubes d'eau, chaque goutte de soude caustique à 40° B. y produit un précipité blanc cristallin, qui se redissout par l'agitation. Quand 50 centimètres cubes de soude sont ajoutés, le tout se prend en masse légèrement jaune soufre. Après refroidissement, elle est essorée, redissoute dans 10 centimètres cubes d'eau au bain-marie. Par refroidissement, on obtient une abondante cristallisation. Essoré, exprimé, séché, le produit pèse 15gr,8. Ce poids élevé indique déjà que la soude caustique n'a pas enlevé tout l'iode, ce qui est aisé, d'ailleurs, à constater à l'aide de nitrate d'argent acidulé. Ces cristaux possèdent une réaction fortement alcaline qui ne paraît pas due à la présence de la soude, car ils ne laissent pas de cendres sur la lame de platine.

Pour acquérir la certitude qu'il s'est réellement formé une base ammoniée, on a procédé de la manière suivante. Les 15gr,8 de

produit sont redissous dans 11 centimètres cubes au bain-marie, le tout se dissout aisément. On obtient une fort belle cristallisation : les cristaux sont incolores ; le liquide est jaune ; il est fortement alcalin. Cette alcalinité est dosée à l'aide d'acide sulfurique titré au dixième normal. La quantité d'acide nécessaire correspond à $0^{gr},498$ de sulfate de soude anhydre. On évapore alors à sec le liquide neutralisé et on calcine. Le résidu minéral pèse $0^{gr},027$ au lieu de $0^{gr},498$ qu'il péserait si la réaction alcaline était due à la soude. L'alcalinité est donc due à une base non minérale, et les chiffres précédents permettent d'en calculer la quantité.

La base étant $(OHCH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OH$, poids moléculaire 525, son équivalent alcalimétrique est $\frac{525}{3} = 175$.

Or, les $0^{gr},498 - 0^{gr},027 = 0^{gr},471$ de sulfate de soude correspondent à $\frac{175 \times 0,471}{71\ (Na^2SO^4)} = 1^{gr},16$ de base ammoniée, soit environ 7 0/0 de la masse, qui ont été caustifiés par la soude. C'est donc une réaction fort incomplète.

3° *Ennéaméthyltrihydroxyammoniumtriphénylcarbinol.*

Mais, si on remplace la soude par l'oxyde d'argent, ainsi que l'a fait A. W. Hoffmann, les résultats sont d'une grande netteté : 10 grammes de $(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OH.3H^2O$ sont dissous dans l'eau et mis au contact d'oxyde d'argent en pâte, exempt de soude. La réaction est rapide, si on a soin d'opérer dans une capsule, que l'on chauffe légèrement au bain-marie, tout en écrasant l'oxyde d'argent avec une baguette de verre habillée d'un bout de tube en caoutchouc. En quelques minutes, tout l'iode a disparu de la solution.

La quantité de base formée est dosée, alcalimétriquement, sur une partie aliquote. On trouve que le tout correspond à $33^{gr},6$ d'acide sulfurique normal.

Le poids moléculaire de l'iodométhylate cristallisé est de 893 ; son équivalent alcalimétrique est $\frac{893}{3} = 297,6$, ce qui donne, pour les $33^{gr},6$, $9^{gr},999$ au lieu de 10 grammes.

Cet essai alcalimétrique est cité ici parce qu'il apporte plusieurs preuves :

1° Il contrôle le poids moléculaire de la substance et confirme la présence de 3 molécules d'eau ;

2° Il prouve, en outre, que la base est bien trivalente, c'est-à-dire qu'elle renferme trois groupes ammoniés;

3° Enfin, il montre qu'il y a un moyen simple de reconnaître la présence des corps ammoniés dans un mélange, et permet d'en déterminer la quantité. Cette ressource est précieuse pour distinguer les iodhydrates des iodures d'ammonium, car l'analyse élémentaire peut laisser dans le doute à cet égard.

La dissolution de la base ammoniée est colorée en jaune soufre. Par la concentration, elle dégage l'odeur des lessives caustiques. Elle n'a pu être obtenue cristallisée. Elle se présente, à l'état desséché, comme une masse transparente, jaune soufre ou peu colorée, qui se fendille, tout en restant solidement attachée au verre.

La dissolution présente les réactions de l'hydrate de tétraméthylammonium découvert par A. W. Hoffmann, en 1851. Elle précipite les oxydes métalliques de leurs sels, redissout l'hydrate d'alumine, déplace l'ammoniaque à froid. Toutefois, une réaction l'en distingue; elle ne redissout pas l'oxyde de zinc. Sa basicité est plus forte que celle des rosanilines : elle décolore les dissolutions des fuchsines et en précipite les carbinols : ce qui montre que la basicité de HO, fixé à l'azote, l'emporte sur celle du groupe OH, fixé au carbone; la fonction ammonium l'emporte sur la fonction alcoolique, ce qui est l'inverse de ce qui se produit avec les rosanilines où la fonction alcool l'emporte sur celle de l'amine.

4° *Action de la solution alcoolique de soude sur le corps* $(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OH$.

Bouilli avec une solution alcoolique de soude, ce corps perd du méthyle et de l'iode à la fois.

La réaction s'accomplit en deux phases :

D'abord, il part 2 molécules CH^3I; car, à un moment donné, le liquide se colore en vert par l'acide acétique. Mais, en même temps, on trouve dans la liqueur du corps primitif, non altéré, du carbinol $A^3{\equiv}C\text{-}OH$ déjà totalement désammonié. Le carbinol correspondant au vert $A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{OH}$, étant incristallisable, ne peut être isolé du mélange. Sa quantité est du reste insignifiante et on peut dire que ce carbinol a fort peu de tendance à se former, soit par méthylation, soit par l'opération inverse, propriété qui contraste avec celle de ses éthers mixtes, qui se prêtent plus aisément à la préparation du vert, ainsi qu'on le verra dans la suite de ce travail.

Mais, si la déméthylation ne conduit pas au vert, elle aboutit très régulièrement au carbinol du violet.

Si l'on veut maintenant mettre en regard les deux composés iodoammoniés de la leucobase et du carbinol hexaméthylé, on reconnaît qu'une réaction très nette permet de différencier ces deux corps qui, étant tous les deux trois fois ammoniés, se ressemblent en tant de points.

C'est l'action prolongée d'une dissolution alcoolique de soude sur ces deux corps.

Le premier conduit à deux leucobases qui se colorent l'une en vert et l'autre en violet, par l'acide acétique et le bioxyde de plomb.

L'autre conduit à deux carbinols qui se colorent l'un en vert par l'acide acétique, l'autre en violet sans l'emploi d'un oxydant.

Il reste à différencier le corps $(ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OH$ qui est un carbinol trois fois ammonié, des éthers mixtes qui peuvent se former quand on opère en dissolution alcoolique : cette démonstration sera donnée dans la troisième partie de ce travail.

III. — *Dérivés alcooliques du carbinol* $A^3{\equiv}C{-}OH$.

On sait que le procédé de fabrication du vert de méthyle consiste à dissoudre du violet dans un alcool en présence de soude caustique et à faire agir à chaud, sur cette dissolution, un éther méthylique qui a été au début l'iodure de méthyle, puis le nitrate (procédé Baubigny et Lauth), enfin le chlorure (procédé Monnet et Reverdin). Dans mes recherches, je n'ai employé que l'iodure, ce corps étant commode à manier et l'iode facile à doser.

Quand on dissout le violet $A^3{\equiv}C{-}Cl$ dans un alcool et qu'on le précipite de cette dissolution par une solution aqueuse concentrée de soude, ce n'est plus le carbinol $A^3{\equiv}C{-}OH$ que l'on obtient, malgré la présence d'eau qu'on n'a nullement cherché à écarter. Cependant les phénomènes se passent en apparence comme si l'on avait opéré en solution aqueuse. Le liquide violet se décolore totalement par la soude caustique, et il se forme un précipité blanc qui, recueilli et séché, se comporte comme le carbinol, c'est-à-dire que les acides le dissolvent et que cette dissolution, convenablement étendue, teint la laine et la soie, qualitativement et quantitativement, comme le ferait le carbinol dans les mêmes circonstances.

Le caractère distinctif de ces composés se trouve dans la réaction

suivante : leur solution acide récente est précipitée en blanc par une dissolution aqueuse d'acétate de soude.

Le précipité blanc possède les mêmes propriétés que le point de départ ; c'est la substance primitive inaltérée. Cependant, cette opération ne se fait pas sans perte de matière ; le liquide filtré est fortement coloré en violet ; cette coloration est le résultat du départ de OR (1) sous l'influence de l'acide.

Cette saponification s'opère à froid lentement, plus vite à chaud, par exemple, pendant la durée d'une teinture. Mais elle se fait aussi par les acides en l'absence de l'eau.

Ces composés, étant trois fois amidés, peuvent absorber 3 molécules de HCl anhydre. Quand on les expose pendant plusieurs jours sous une cloche sur de l'acide sulfurique saturé de gaz chlorhydrique, on constate qu'ils augmentent de poids bien au delà de ce qui correspond à 3 molécules. Ils se comportent sous ce rapport comme les fuchsines en général. Si on les expose alors sur de la potasse caustique, l'excès d'acide se perd d'abord assez rapidement ; mais, à l'inverse de ce qui se passe avec les fuchsines, le poids ne devient pas constant. Il décroît continuellement, et si on examine alors le produit, on constate qu'il est partiellement transformé en violet, c'est-à-dire que le gaz ClH a agi sur le groupe OR pour reformer la chlorhydrine :

$$A^3{\equiv}C\text{-}OR + ClH = \underset{\text{Violet.}}{A^3{\equiv}C\text{-}Cl} + \underset{\text{Alcool.}}{OHR}.$$

Cependant, même au bout de plusieurs semaines, la transformation n'est pas totale : l'acétate de soude produit dans la solution aqueuse fraîche le précipité indiqué ci-dessus.

On sait que le caractère général des carbinols amidés, et notamment celui représenté par $A^3{\equiv}C\text{-}OH$, est de n'être pas précipité de sa solution acide par l'acétate de soude.

L'addition de ce dernier n'a d'autre effet que de faire virer au violet la solution acide du carbinol qui est, on le sait, colorée en vert.

Ce phénomène tient à ce fait que l'acide acétique ne forme pas de sels acides avec les carbinols.

Tandis qu'un carbinol triamidé entre en réaction avec 4 molécules d'acide, ainsi que je l'ai démontré :

$$A^3{\equiv}C\text{-}OH + 4ClH = (ClHA)^3{\equiv}C\text{-}Cl + H^2O,$$

(1) R étant un radical d'alcool.

l'acide acétique n'agit que par une seule molécule.

$$A^3{\equiv}C\text{-}OH + HO(OCCH^3) = A^3{\equiv}C\text{-}O(OCCH^3) + H^2O.$$

Une dissolution acide de fuchsine se trouve ramenée, par l'action de l'acétate de soude, à l'état d'acétine soluble, ou de sel monoacide coloré, selon le langage usuel. Le groupe amidé des carbinols phénylés ne réagit pas avec l'acide acétique.

Ce n'est que le groupe $\equiv$C-OH, c'est-à-dire l'hydroxyle à fonction alcoolique, qui entre avec cet acide en double décomposition. Il en résulte qu'un composé triamidé, qui ne renferme pas le groupe OH, peut être soluble dans les acides forts, mais sa solution aqueuse est précipitée par l'acétate de soude.

On sait que toutes les leucobases sont dans ce cas, et, dans les laboratoires, on reconnaît à ce caractère la présence d'une leucobase dans un mélange de congénères.

Dans le cas particulier, l'action de l'acétate de soude indique que le corps qui s'est formé en milieu alcoolique ne renferme plus le groupe C-OH.

On peut admettre logiquement que OH a été remplacé par $O\overset{(+)}{R}$, $(\overset{+}{R})$ étant un radical alcoolique.

Quelque probable que soit cette conclusion, il faut cependant le prouver expérimentalement, et, je puis le dire de suite, c'est cette preuve qui forme un des résultats principaux de ce travail et en a constitué la réelle difficulté, ainsi que l'on en va juger.

Ce n'est pas l'analyse élémentaire qui peut décider la question, car l'introduction de 1 ou de 2 atomes de carbone dans un corps qui en contient 25, et dont le poids atomique est voisin de 400, ne change pas sensiblement la composition centésimale. Le changement n'est, en aucun cas, suffisant pour qu'on y puisse baser une conclusion aussi pleine de conséquences que celle dont il s'agit ici.

La preuve cherchée a été obtenue en préparant le dérivé amylique qui, comme on le verra plus loin, diffère, physiquement, suffisamment du carbinol pour que l'on puisse admettre que le groupe C^5H^{11} est entré dans la molécule. Mais cet état physique même exclut l'analyse. De sorte que, ici encore, la composition centésimale ne peut donner aucune preuve.

On a alors transformé tous ces corps en iodométhylates qui cristallisent bien, offrent les caractères de produits bien définis et dont les propriétés physiques — les solubilités notamment — ont permis de distinguer nettement entre eux les dérivés hydroxylés, des méthoxy-, éthoxy- et pentaoxyméthane.

1° *Hexaméthyltriamidotriphénylméthane-oxy-méthane* $A^3 \equiv C-OCH^3$.

Préparation.

Violet cristallisé $A^3 \equiv C-Cl$	25gr
Alcool méthylique	150cc

Après dissolution, on ajoute goutte à goutte de la soude caustique en solution aqueuse à 40° B.

Il se forme un volumineux précipité qui est filtré à chaud, exprimé et séché à froid dans le vide sur de la potasse caustique.

Rendement : 23gr,5. Les liqueurs filtrées ne déposent rien par refroidissement. En évaporant à sec ce liquide et lavant à l'eau le résidu pour enlever NaCl, il reste 1 gramme de matière, ce qui veut dire que le corps dont il s'agit ici n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, et que 150 centimètres cubes d'alcool méthylique ne dissolvent que 1 gramme.

Le précipité sec, incolore au début, se colore à l'air légèrement en violet, comme le ferait le carbinol. Ses caractères généraux ont été déjà décrits. J'ajoute qu'il se présente sous forme de poudre cristalline chatoyante : il fond à 165° en un liquide brun. Cependant les points de fusion de ces corps ne présentent pas un caractère physique net, car la fusion correspond toujours à une décomposition profonde.

2° *Hexaméthyltriamidotriphénylméthane-oxy-méthane* $A^3 \equiv C-OC^2H^5$.

Préparation (1er procédé).

Violet cristallisé $A^3 \equiv C-Cl$	25gr
Alcool éthylique pur à 96 0/0	120cc

Après dissolution du violet au bain-marie, on ajoute de la soude caustique et on opère comme pour le dérivé méthoxylé.

Le produit précipité à chaud pèse	17gr
Par refroidissement il se sépare en cristaux bien formés........	2,6
Après distillation de l'alcool, on recueille encore en produit lavé à l'eau	1,8
Total	21,4

On voit de suite que ce produit diffère du précédent en ce qu'il est deux fois plus soluble dans l'alcool et qu'il y a une différence

entre la quantité dissoute à chaud et celle dissoute à froid. On a pu obtenir des cristaux bien formés.

Il fond à 143° en un liquide brun.

2° *procédé.* — Au lieu de faire agir la soude en solution aqueuse sur la solution alcoolique du violet, on a exclu avec soin la présence de l'eau : on a fait agir l'alcool de sodium sur le violet cristallisé, à l'exemple de MM. Prud'homme et Radaut, qui ont traité de cette manière la fuchsine (*Soc. ind. de Mulhouse*, t. **63**, p. 276).

L'alcool absolu a été rectifié sur du sodium et pris directement de l'appareil distillatoire :

4 grammes de violet sont dissous dans 150 centimètres cubes d'alcool absolu.

D'autre part, 1gr,1 de sodium est dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool, et on verse par petites portions cette dissolution dans la première jusqu'à décoloration. Dans ce même liquide, on ajoute encore 4 grammes de violet que l'on fait dissoudre et qu'on décolore de nouveau avec de la liqueur sodique.

En répétant ces additions, on arrive à accumuler dans le même alcool 18 grammes de violet pour 1gr,1 de sodium, ce qui est la quantité théorique.

Abandonné à lui-même, cet alcool dépose rapidement une masse grenue cristalline, presque blanche, d'un produit identique avec celui obtenu par le premier procédé.

Ce corps se dissout à froid dans l'alcool sans le colorer.

A chaud, il se produit une coloration violette.

L'éther dissout sans colorer et abandonne par évaporation spontanée le corps à l'état cristallisé.

La benzine le dissout à chaud et laisse déposer des cristaux mordorés.

L'acide acétique cristallisable dissout à froid et colore la dissolution ; on a décrit plus haut l'action des acides sur ce genre de composés et signalé leur instabilité en présence de l'eau.

3° *Hexaméthyltriamidotriphénylméthane-oxy-pentane.*

L'alcool amylique ne se mêlant pas, comme les précédents, à l'eau, et des essais préliminaires n'ayant pas donné un produit propre avec la soude caustique, on a opéré à l'abri de l'eau avec de l'alcool amylique absolu, dans lequel on a dissous d'une part le violet, d'autre part le sodium ; on a mélangé les deux dissolutions. Rien ne s'est déposé à l'état cristallisé ni à chaud, ni à froid;

l'excès d'alcool amylique a été enlevé par distillation dans le vide. On a employé :

Violet cristallisé $A^3{\equiv}C\text{-}Cl$	20gr
Alcool amylique	100

D'autre part :

Sodium	3gr
Alcool amylique	25

Le résultat de la réaction est une masse visqueuse ressemblant à du savon ramolli dans l'eau, et, même après deux semaines de séjour dans la glacière, il ne se concrète pas.

Il a été dit plus haut que ce composé a été transformé en un iodométhylate bien défini.

On voit, en rapprochant les propriétés des trois composés :

$$A^3{\equiv}C\text{-}OCH^3,$$
$$A^3{\equiv}C\text{-}OC^2H^5,$$
$$A^3{\equiv}C\text{-}OC^5H^{11},$$

que si les premiers termes ressemblent par leurs propriétés au carbinol $A^3{\equiv}C\text{-}OH$ au point de ne pouvoir en être distingués que par la réaction de l'acétate de soude, ils présentent déjà entre eux des différences de solubilité assez nettes ; cette différence s'accentue quand on arrive au dérivé amylique, de sorte que, par l'ensemble de leurs caractères, on les voit nettement comme constituant des individus chimiques distincts entre eux et distincts du carbinol, avec qui les deux premiers termes peuvent, à première vue, être confondus.

IV. — *Action de l'iodure de méthyle sur les éthers mixtes du triphénylcarbinol triamidé, hexaméthylé.*

L'iodure de méthyle agit sur ces éthers dans les conditions où il agit sur le carbinol lui-même. La réaction, quelquefois très vive, se fait toujours à froid, et on a soin de délayer l'éther mixte dans l'eau avant d'ajouter l'iodure de méthyle. On abandonne au repos le mélange pendant plusieurs jours. La fin de la réaction se reconnait quand une parcelle de la matière ne se colore plus en violet par l'acide acétique ; la solubilité totale du produit dans l'eau est aussi un indice, mais moins général, car le dérivé méthoxylé fait ici une exception.

Ces corps ressemblent si complètement aux dérivés correspon-

dants du carbinol qu'une étude attentive seule permet de les en différencier : la donnée principale ici est la détermination de leur solubilité dans l'eau : on la trouvera indiquée pour chacun de ces corps.

Ce qui a été dit pour l'action de la chaleur et des réactifs sur les dérivés du carbinol et du méthane s'applique aux iodométhylates des éthers mixtes. Ils perdent lentement de l'iodure de méthyle, plus vite à chaud qu'à froid. Leur dessiccation exige des soins tout particuliers. La chaleur les altère profondément : théoriquement, le départ de l'iodure de méthyle, par lequel débute la destruction, devrait laisser l'éther mixte comme résidu. Mais, en réalité, on observe la formation d'un peu de violet $A^3 \equiv C-I$, puis on perçoit nettement l'odeur d'aldéhyde formique et celle de la diméthylaniline, et on trouve dans le résidu solide une leucobase correspondant à un violet en partie déméthylé.

Toutes ces réactions se passent même quand on ne chauffe qu'à 150° C. Cependant, à cette température, quand on travaille dans une atmosphère d'iodure de méthyle, aucune décomposition ne peut être observée : la présence de cet éther assure à la molécule une stabilité remarquable.

Les produits de la décomposition dont on vient de parler s'observent quand on travaille avec le carbinol non iodométhylé ; il faut en excepter cependant la formation du violet $A^3 \equiv C-I$, qui n'a lieu qu'en présence d'iodure de méthyle. La potasse caustique, la soude en solution alcoolique agissent en enlevant CH^3I ; l'oxyde d'argent remplace I par OH et produit des bases ammoniées puissantes qui, ne se distinguant pas essentiellement de celle décrite à l'occasion du carbinol, ne sont plus étudiées ici.

1° *Ennéaméthyltriiodammoniumtriphénylméthane-oxyméthane*

$$[I(CH^3)^3Az.C^6H^4]^3 \equiv C\text{-}OCH^3 = (ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OCH^3.$$

Quand on fait agir l'iodure de méthyle sur le carbinol méthoxylé $A^3 \equiv C\text{-}OCH^3$, on observe que la réaction est autre qu'avec le carbinol. Il se forme deux produits nettement différents, ainsi qu'on va le voir.

$A^3 \equiv C\text{-}OCH^3$	20gr
Eau	25
CH^3I	37,5

L'action est si vive qu'il y a échauffement de la masse : dans une expérience où l'iodure de méthyle avait été versé trop rapidement, il y a eu rupture du ballon.

Le mélange fait, on laisse la réaction s'achever pendant plusieurs jours à froid, et on reprend par l'eau chaude.

Tout ne se dissout pas, contrairement à ce qu'on a observé pour les deux cas qui seront décrits plus loin.

	gr
La partie insoluble dans l'eau pèse............	14,3
La partie soluble...........................	10,4

On laisse du produit dans les liquides mères.

La partie soluble sera l'objet d'un paragraphe spécial, quant à la partie soluble dans l'eau, elle constitue le composé

$$(ICH^3A)^3\equiv C\text{-}OCH^3.$$

Celui-ci cristallise par refroidissement de sa solution aqueuse, ou par évaporation spontanée. On n'en a pas obtenu de beaux cristaux isolés, la cristallisation a toujours été confuse.

Solubilité dans l'eau :

	I.	II.
100 parties d'eau dissolvent à 18°.......	24,22	24,95

Sous l'action de la chaleur, il présente les caractères généraux de ses congénères. Pour le conserver blanc, il faut éviter de le chauffer à sec.

Desséché à froid dans le vide, il paraît retenir trois molécules d'eau; les analyses conduisent à la formule $(ICH^3A)^3\equiv C\text{-}OCH^3.3H^2O$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{42}Az^3I^3O.3H^2O$.
C............................	38.7	39.4
H............................	5.75	5.44
Az...........................	4.69	5.75
I............................	43.29	43.14

La présence de ces trois molécules d'eau, qu'on ne peut enlever par le vide sec, ni par la chaleur, le produit se détruisant déjà bien au-dessous de 100°, ne peut permettre d'interpréter les résultats de l'analyse par la formule de constitution ci-dessus. Aussi ai-je attaché une certaine importance à éliminer cette eau de cristallisation sans détruire la matière. J'y ai réussi en séchant le produit dans un courant de vapeur d'iodure de méthyle à 150° ainsi que cela a été dit dans les généralités.

Le produit a pu être chauffé dans ces conditions jusqu'à 150°. Il ne fond pas, ne s'attache pas aux parois du verre, et garde la mobilité du sable.

Le dosage d'iode donne alors (au lieu de 43.29)

	Trouvé.	Calculé pour $(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OCH^3$.
I 0/0	46.29	45.9

2° *Ennéaméthyltriiodammoniumtriphénylméthane-oxy-éthane*
$[I(CH^3)^3Az.C^6H^4]^3 \equiv C\text{-}OC^2H^5 = (ICH^3A) \equiv C\text{-}OC^2H^5$.

Préparation. — Le point de départ est le composé $A^3 \equiv C\text{-}OC^2H^5$ dont on prend 100 grammes qu'on délaie dans l'eau, et qu'on arrose dans un matras avec 120 grammes d'iodure de méthyle. Tout à coup la masse se boursoufle et s'échauffe. Dans ce moment, tout est soluble dans l'eau, sauf un léger résidu, pesant 1gr,5 formé par du violet $A^3 \equiv C\text{-}I$. L'eau est évaporée au bain-marie avec la précaution de ne pas chauffer la partie de la capsule qui n'est pas baignée par le liquide. On obtient par le refroidissement, et par la concentration des premières eaux-mères, une belle cristallisation : le produit séché entre des doubles de papier buvard pèse 166 grammes (théorie 200), la différence est restée dans les dernières eaux.

D'autres préparations faites en présence d'eau ou d'alcool, ont donné le même résultat, savoir : une petite quantité de violet, qui a été identifié avec l'iodhydrine $A^3 \equiv C\text{-}I$ et, tout le reste est le produit saturé $(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OC^2H^5$. En employant une seule molécule d'iodure de méthyle, on n'obtient guère de produit intermédiaire, il reste du produit primitif inaltéré.

Solubilité dans l'eau :

100 parties d'eau dissolvent à 98°	65,6
— — à 18°	30,5

Ce composé est celui qui cristallise le mieux de toute la série. On l'obtient sous forme de gros prismes, lourds, durs et opaques. Séché à froid sur la potasse caustique dans le vide, l'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $C^{30}H^{44}Az^3I^3O$.
C	42.29	42.43	42.7
H	5.48	4.94	5.22
Az	4.91	5.03	4.98
I	43.11	43	44.0

Ce composé est donc anhydre.

Sont caractéristiques du dérivé éthoxylé :

1° La facilité de former de beaux cristaux qui ne s'effleurissent pas;

2° L'action de la soude caustique en dissolution concentrée bouillante, en ce qu'elle permet d'isoler le produit intermédiaire correspondant à un vert analogue au *vert méthyle.*

3° La solubilité dans l'eau.

7° *Ennéaméthyltriodammoniumtriphénylméthane-oxy-pentane*
$[I(CH^3)^3AzC^6H^4]^3{\equiv}C\text{-}OC^5H^{11}$.

Préparation. — On a pris $A^3{\equiv}C\text{-}OC^5H^{11}$, 17 grammes, on ajoute de l'eau de quoi délayer en pâte et iodure de méthyle 50 grammes.

On laisse deux jours en contact à froid : tout se dissout en une masse visqueuse qui, abandonnée à l'évaporation spontanée, se concrète peu à peu. On exprime et on obtient 35 grammes de produit brut qui est dissous dans 30 centimètres cubes d'eau chaude ; on sépare quelques corps flottants, par le filtre, et on abandonne au froid. Rien ne se déposant de cette dissolution, on la congèle à — 6°. La cristallisation est alors abondante. On essore rapidement. Le corps est encore recristallisé deux fois dans les mêmes conditions, et, à mesure qu'il se purifie, il perd sa consistance gommeuse pour prendre la forme d'aiguilles groupées en mamelons. Ce produit doit renfermer de l'eau de cristallisation, car, en le séchant sur de la potasse caustique à froid dans le vide, il devient opaque, perd sa structure cristalline, et foisonne comme la chaux vive, en tombant en poudre farineuse.

100 parties d'eau dissolvent à 90°	200gr
— — à 18°	48

Séché dans le vide à froid, l'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{33}H^{60}Az^3I^3O$.
C...........................	44.27	44.75
H...........................	6	5.65
Az..........................	4.64	4.75
I...........................	43.07	43.05

Bouilli avec une solution alcoolique de soude caustique, il est transformé au bout de quatre heures totalement en carbinol correspondant au violet.

$$(ICH^3A)^3{\equiv}C\text{-}OC^5H^{11} + H^2O + 3NaOH = 3NaI + C^5H^{12}OH + A^3{\equiv}C\text{-}OH$$

On constate pendant l'opération la formation passagère du carbinol correspondant au vert : une parcelle du produit saturé par l'acide acétique se colore en un mélange de violet et de vert. On reconnaît

la fin de la réaction, quand l'acide acétique produit une coloration purement violette.

La présence de petites quantités de vert se reconnait rapidement en plongeant dans le liquide tiède des mouchets de soie.

Le violet se fixe avant le vert: on voit le liquide changer de couleur à mesure que le violet est enlevé par la soie; finalement, sa coloration est franchement verte.

Ce composé se distingue de ses deux congénères :

1° Par sa grande solubilité dans l'eau;

2° Par son aspect pulvérulent et opaque;

3° Par sa propriété de s'effleurir dans l'air sec et d'y prendre l'état anhydre;

4° Par sa moindre stabilité en présence des alcalis caustiques, la solution aqueuse de soude suffit pour le décomposer à l'ébullition en quelques heures.

4° *Solubilité comparée des corps triammonés, étudiés dans ce qui précède* (1).

Malgré la grande ressemblance qu'offrent entre eux les divers composés triodammoniés, on a vu qu'ils peuvent néanmoins être distingués entre eux, surtout si on les manie comparativement. Mais rien ne fait mieux voir leur différence que leur solubilité dans l'eau, ainsi que le montre le tableau comparatif suivant :

100 parties d'eau dissolvent :

	Parties.	Rapport.
$(ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OC^5H^{11}$ à 18°.........	48	12
$(ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OC^2H^5$ à 18°..........	30,5	7.5
$(ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OCH^3$ à 18°..........	24,22	6
— à 16°..........	21,45	»
$(ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OH$ à 18°............	»	4
— à 16°............	16,08	»
$(ICH^3A)^3{\equiv}CH$ à 20°..............	4,62	1
— à 17°..............	3,97	»

Les solubilités décroissent du premier au dernier terme dans le rapport de 12 à 1, et entre deux termes consécutifs, la différence est suffisante, elle est bien plus grande que la composition élémentaire qui pour la richesse en iode ne varie du premier au dernier terme que comme 43 est à 47.

L'ensemble de cette étude prouve donc bien clairement que, quand le violet cristallisé $A^3{\equiv}C{-}Cl$ est dissous dans l'alcool et aditionné de soude caustique, le précipité que l'on obtient n'est plus

le carbinol, mais un éther mixte de ce dernier, correspondant à l'alcool employé.

V. — *Dérivés monoammoniés de l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol et de ses éthers mixtes* (1).

En étudiant l'action des alcalis caustiques en solution alcoolique, sur les dérivés triammoniés, on a constaté que le réactif enlève du méthyle, et l'on aboutit finalement aux composés triamidés et hexaméthylés qui ont servi de point de départ. Mais, avant d'arriver à ce terme ultime de la réaction, on peut constater la formation d'un produit intermédiaire, facile à reconnaître. En effet, quand tout le méthyle de l'ammonium est enlevé, il reste du carbinol, ou un éther mixte du carbinol, que l'acide acétique colore en violet. Le produit intermédiaire se colore en vert. Cependant cette réaction ne permet pas de préparer le vert à l'état de pureté; car dans les conditions mêmes où il se forme, il se détruit. On a en présence à la fois de l'iodométhylate non encore attaqué, du dérivé monoammonié et du carbinol triamidé. Les séparations entraînent la perte de beaucoup de matière.

Mais on a obtenu des dérivés monoiodammoniés très purs par l'action de l'iodure de méthyle sur l'éther méthylique du carbinol triamidé hexaméthylé :

Triméthylphényliodammonium } *méthaneoxyméthane*
Tétraméthyldiamidodiphényl }

$$\left.\begin{matrix} ICH^3 \\ A^3 \end{matrix}\right\} \equiv C\text{-}OCH^3.$$

Ce composé constitue le produit principal de l'action de l'iodure de méthyle sur $A^3 \equiv C\text{-}OCH^3$. Il est formé par la partie insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool méthylique bouillant, il cristallise en aiguilles incolores.

A l'air, il se colore aisément en vert quand il est pur. S'il renferme un peu de produit non iodométhylé $A^3 \equiv C\text{-}OCH^3$, la coloration est bleue. La chaleur agit sur lui comme sur les autres corps de la série ; vers 140°, il se colore en bleu, et, vers 195°, il se liquéfie en se décomposant. Le caractère chimique principal de ce composé est de se transformer en vert sous l'action des acides. La réaction peut s'effectuer en quelques instants, et constitue une belle expérience de cours.

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 264.

Dans un tube à essai, on arrose une parcelle de la substance avec de l'acide acétique étendu que l'on fait bouillir. Le liquide se colore aussitôt en vert très riche, presque noir. En y versant une goutte d'iodure de potassium en solution concentrée, le liquide se remplit aussitôt d'aiguilles vertes à reflets mordorés, si abondants que la masse en perd sa liquidité.

Séché à froid dans le vide, le composé donne à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{27}H^{36}Az^{3}IO$.
C	58.93	59.4
H	6.75	6.65
Az	7.77	7.70
I	23.27	23.30

Sa transformation en vert, d'une part, son origine, d'autre part, ne laissent aucun doute sur sa constitution qui est

$$\left.\begin{matrix} ICH^3A \\ A^2 \end{matrix}\right\} C\text{-}OCH^3.$$

Sa transformation en vert sous l'influence des acides indique : 1° une saponification du groupe OCH^3; 2° son remplacement par un radical d'acide; pour plus de simplicité de l'équation, je figurerai comme acide, l'acide iodhydrique

$$\left.\begin{matrix} ICH^3A \\ A^2 \end{matrix}\right\} C\text{-}OCH^3 + IH = CH^3OH + \left.\begin{matrix} ICH^3A \\ A^2 \end{matrix}\right\} C\text{-}I.$$

Préparation du vert :

Composé $ICH^3A^3{\equiv}COCH^3$	20^{gr}
Acide acétique à 40 0/0	20^{cc}
Eau	200

chauffé à 50° jusqu'au moment où une tâte est précipitable par l'iodure de potassium. On ajoute alors 20 grammes d'iodure de potassium, le refroidissement provoque une abondante cristallisation d'aiguilles mordorées qui pèsent $14^{gr},5$, le liquide mère abandonné à l'évaporation spontanée laisse déposer une nouvelle portion. Quelques soins que l'on ait pris de réduire la durée de l'action de la chaleur, on constate par la présence d'un peu de violet dans le produit, que de l'iodure de méthyle s'est dégagé pendant la conversion en vert.

Le produit ne peut d'ailleurs être chauffé même à 60° sans se

transformer totalement en violet. Séché à froid dans le vide sur la potasse caustique, l'analyse conduit à la formule :

$$ICH^{3}A^{3}{\equiv}C\text{-}I.H^{2}O.$$

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $C^{52}H^{66}Az^{4}I^{2}O = 2C^{26}H^{32}Az^{2}I^{2}.H^{2}O$.
C..................	47.13	46.91	47.3
H..................	5.50	5.44	5.3
Az.................	5.09	6.04	6.3
I..................	36.8	38	38

La présence d'une molécule d'eau pouvant laisser des doutes sur la constitution de ce corps, on a essayé de le sécher dans la vapeur d'iodure de méthyle anhydre et sous légère pression. On a pu ainsi le chauffer à 100° sans l'altérer; au contraire, à cette température et dans ce milieu, les cristaux un peu ternis par les manipulations, reprennent le bel éclat mordoré qu'ils possèdent dans leur état frais. Quand le poids est devenu constant, l'analyse donne alors le résultat suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{26}H^{32}Az^{2}I$.
I 0/0..........................	39.9	39.6

D'après ces données, le vert est bien anhydre et sa formule peut s'écrire :

$$[(CH^{3})^{2}AzC^{6}H^{4}]^{2}{=}C{<}^{C^{6}H^{4}Az(CH^{3})^{3}I}_{I}.$$

Triméthylphényliodammonium } *iodhydrine.*
Tétraméthyldiamidodiphényl }

Le vert cristallise en belles aiguilles, à éclat métallique, de couleur verte; il cristallise aisément de sa solution aqueuse, et est à peu près insoluble en présence d'un peu d'iodure de potassium, ce qui donne un moyen commode de le séparer de sa dissolution.

La facilité, avec laquelle il se transforme en violet, tout au moins partiellement, par la moindre élévation de température, est le principal obstacle à sa préparation à l'état de pureté.

A. W. Hofman et Ch. Girard ont déjà signalé en 1869 cette instabibilité pour le *vert à l'iode* étudié par eux, qui est un dérivé de rosaniline à 20 atomes de carbone, incomplètement méthylée dans deux groupes.

Triméthylphénylhydroxyammonium } *carbinol*
Tétraméthyldiamidodiphényl }

$$A^2 = C < {ACH^3OH \atop OH}.$$

Ce corps s'obtient en agitant la dissolution aqueuse tiède du vert avec de l'oxyde d'argent en pâte, employé en excès. La décoloration est rapide. Si le vert renferme un peu de violet, celui-ci est tout d'abord précipité à l'état de carbinol, et se trouve ainsi éliminé. La solution de ce carbinol ammonié est colorée en jaune, et elle présente les réactions des autres bases ammoniées étudiées plus haut. Elle déplace l'ammoniaque à froid et les oxydes métalliques de leurs combinaisons salines; décompose notamment le sulfate de magnésie, dissout l'hydrate d'alumine, mais ne dissout pas l'oxyde de zinc. Elle décolore les fuchsines et notamment le vert lui-même, en le transformant en carbinol soluble dans l'eau :

$$A^2 = C < {ACH^3OH \atop OH} + A^2 = C < {ACH^3I \atop I} = 2\left(A^2 = C < {ACH^3I \atop OH}\right).$$

Si la réaction s'effectuait selon cette équation, elle donnerait un moyen élégant de préparer le carbinol du vert. Mais il faut en réalité un grand excès de base ammoniée pour obtenir la décoloration du vert, de sorte que la réaction n'est pas utilisable.

Elle est cependant intéressante en ce sens qu'elle démontre que la fonction ammonium l'emporte sur la fonction alcoolique dans ce carbinol.

Triméthylphényliodammonium } *carbinol*
Tétraméthyldiamidodiphényl }

$$A^2 = C < {ACH^3I \atop OH}.$$

La soude caustique et la base ammoniée décolorent la dissolution du vert. Le carbinol reste en dissolution ; en évaporant dans le vide, il se sépare sous forme huileuse impropre à l'analyse, et mélangé toujours à l'excès de base qui a servi à le préparer.

Le seul moyen de l'avoir pur et en dissolution seulement, est d'ajouter une molécule d'acide à une molécule de base ammoniée

$$A^2 = C < {ACH^3OH \atop OH} + HI = H^2O + A^2 = C < {ACH^3I \atop OH}.$$

Ce carbinol, en dissolution, est toujours légèrement coloré en vert, puisqu'il est impossible, en ajoutant l'acide de ne point

obtenir des réactions locales et qu'il faut un excès de base ammoniée pour décolorer le vert une fois formé.

La dissolution présente le caractère basique de la base ammoniée, mais d'une manière moins marquée. Si elle précipite encore quelques oxydes métalliques, elle ne redissout plus l'alumine et ne précipite pas la magnésie de la solution du sulfate. Ce caractère est fort net, commun aux différents carbinols diamidés (1). La précipitation des oxydes métalliques par le carbinol est accompagnée de la formation de vert. De sorte que le phénomène de la coloration est plus visible que la formation d'un précipité d'oxyde métallique. En faisant bouillir la solution du carbinol avec celle du sulfate de magnésie, non seulement il n'y a pas de précipitation, mais il n'y a pas de coloration verte ; tandis que, si au lieu de sulfate de magnésie, on prend du sulfate de zinc, non seulement, il y a formation d'un précipité, mais apparition d'une riche coloration verte.

Si on veut maintenant mettre en regard les trois combinaisons suivantes :

$$A^2{=}C{<}^{ACH^3OH}_{OH}, \qquad A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{OH}, \qquad A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{I},$$

on voit que le premier possède trois fonctions basiques, savoir : l'hydroxyle de l'ammonium, l'hydroxyle du carbinol et les deux groupes amidés du radical A qui est $C^6H^4Az(CH^3)^2$.

Le premier effet de l'acide ou d'un sel métallique est de saturer l'ammonium ; le carbinol ainsi formé ne réagit alors plus immédiatement avec un acide ou un sel métallique. Il faut l'intervention ou de la chaleur ou du temps, pour saturer l'hydroxyle à fonction d'alcool. Cette saturation effectuée, la matière colorante verte est développée ; mais la molécule n'est pas encore saturée, car le corps $A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{I}$ renferme deux groupes amido capable de fixer deux molécules d'acide pour former $IHA^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{I}$ composé instable que l'eau décompose, comme elle décompose tous les sels de fuchsines.

Si l'on compare les deux corps suivants :

$$A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{OH} \quad \text{et} \quad A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{OCH^3},$$

(1) Il les distingue des carbinols triamidés tels que la rosaniline proprement dite, qui, d'après M. Prudhomme, déplace totalement la magnésie de ses sels (*Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 13, p. 220).

qui sont tous les deux monoiodammoniés et incolores, on observe que le premier, le carbinol, est soluble dans l'eau ; tandis que son éther mixte, le second, est insoluble dans l'eau et peut, pour cette raison, être facilement obtenu à l'état de pureté. Les deux se transforment d'ailleurs en vert sous l'influence des acides étendus, à une température peu élevée.

V. *Conclusions.*—En évitant l'emploi de la chaleur et en faisant agir à froid l'iodure de méthyle sur cinq dérivés de triphénylméthane, triamidé, hexaméthylé, on a la confiance qu'il ne s'est produit aucune transposition moléculaire, ni aucune réaction qui puisse troubler les conclusions de ce travail.

Dans toutes ces réactions, il s'est fixé au maximum trois molécules de CH^3I, et, au minimum, une molécule de ce corps. Dans aucun cas, on n'a observé la fixation de deux molécules d'iodure de méthyle. Le nombre des molécules fixées de la sorte a été déterminé par le dosage de l'iode qui renseigne exactement sur la présence de un, deux ou trois atomes d'iode. Mais cette preuve n'a pas paru suffisante.

L'iode dans les corps amidés peut exister encore sous forme d'iodhydrate et dans les fuchsines sous forme d'iodhydrine ; de sorte que son dosage ne permet pas de conclure à la fixation d'un nombre correspondant de molécules d'iodure de méthyle.

Dans le corps suivant :

$$\begin{matrix} IH(CH^3)^2Az.C^6H^4 \\ IH(CH^3)^2Az.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^6H^4Az(CH^3)^3I \\ I \end{matrix},$$

il y a quatre atomes d'iode et sept fois la molécule CH^3.

L'iode y est sous trois formes différentes. Or, dans son travail sur le vert et le violet méthylé, A.-W. Hofmann n'a jamais hésité à présenter tout l'iode comme existant sous forme d'iodure de méthyle (1) sans donner une preuve expérimentale à l'appui de son interprétation. Cependant, c'est lui-même, dans ses mémorables travaux sur les bases ammoniées qui a donné dès 1851 la réaction utilisée dans ce travail pour fixer le nombre d'atomes d'iode qui sont à l'état d'ammonium.

En faisant agir l'oxyde d'argent sur cette molécule complexe, il a été démontré qu'on obtient avec le corps ci-dessus, un carbinol une seule fois ammonié et deux fois amidé. Un iodhydrate ou une iodhydrine, en effet, traités par l'oxyde d'argent, se transforment

(1) *Comptes rendus*, t. 66, p. 605.

en amine et en carbinol, qu'on ne peut plus doser alcalimétriquement, tandis que l'opération est facile avec une base ammoniée qui agit sur la teinture de tournesol à la façon des alcalis caustiques. Le nombre de molécules d'iodure de méthyle fixés sous forme de dérivés ammoniés a donc été dosé alcalimétriquement et on a contrôlé de cette manière le nombre de groupes ammoniés qui se trouvent dans la molécule.

Ce contrôle, combiné avec le mode opératoire qui consiste à exclure l'emploi de la chaleur pour favoriser l'addition de l'iodure de méthyle, sont les deux preuves expérimentales sur lesquelles sont basées les formules de constitution adoptées dans ce travail.

On a passé en revue trois matières colorantes et onze corps incolores renfermant tous le groupement $[(CH^3)^2AzC^6H^4]^3 \equiv C$ que nous représentons plus simplement par $A^3 \equiv C$. Les corps incolores se divisent en deux catégories, selon qu'ils sont transformables ou non, par voie de double décomposition en matières colorantes. Le tableau suivant présente l'ensemble de ces trois catégories de composés :

	Corps incolores.	
Corps colorés.	Colorables par double décomposition.	Non colorables par double décomposition.
$A^3 \equiv C\text{-}Cl$,	$A^3 \equiv C\text{-}H$,	$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}H$,
$A^3 \equiv C\text{-}I$,	$A^3 \equiv C\text{-}OH$,	$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OH$,
$A^2 = C{<}{ACH^3I \atop I}$.	$A^3 \equiv C\text{-}OCH^3$,	$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OCH^3$,
	$A^3 \equiv C\text{-}OC^2H^5$,	$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OC^2H^5$,
	$A^3 \equiv C\text{-}OC^5H^{11}$,	$(ICH^3A)^3 \equiv C\text{-}OC^5H^{11}$.
	$A^2 = C{<}{ACH^3I \atop OCH^3}$.	

1° On voit d'abord que les corps colorés sont caractérisés par la présence d'un radical négatif, I (ou en général d'un radical acide), uni au carbone méthanique (1). C'est ce qui les distingue des corps incolores de la deuxième colonne.

2° Ils ont en commun avec ces derniers le groupe A, qui est un groupe phénylique amidé en para $\left(C^6H^4Az{<}{CH^3 \atop CH^3}\right)$ et qui satisfait aux trois autres valences du carbone méthanique. Dans ce groupe, l'azote n'est pas saturé; il fonctionne comme élément trivalent. Il

(1) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, t. 64, p. 181.

est représenté trois fois dans la plupart de ces corps, et au minimum deux fois, par exemple, dans

$$A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{I} \qquad \text{et} \qquad A^2{=}C{<}^{ACH^3I}_{OCH^3},$$

Matière colorée. — **Matière incolore.**

où l'un des trois atomes d'azote fonctionne comme élément quintivalent, c'est-à-dire saturé.

3° Dans ces deux classes de corps, le radical qui satisfait à celle des quatre valences du carbone qui n'est pas phénylée jouit d'une mobilité remarquable ; si ce radical est négatif, il peut être remplacé, par voie de double décomposition, par un radical positif et inversement. Quand le radical est négatif, le corps est coloré ; s'il est positif (comme dans les corps de la deuxième colonne), la substance est incolore.

L'azote non saturé, placé en para dans au moins deux groupes phényliques, constitue le caractère commun aux deux catégories, caractère auquel correspond la mobilité du radical univalent non phénylé, combiné au carbone méthanique.

4° Les corps incolores de la troisième colonne renferment tous trois atomes d'azote fonctionnant comme élément quintivalent. L'azote y est saturé, et les groupes univalents H, OH, OCH^3, OC^2H^5, OC^5H^{11} ont perdu la faculté d'entrer en réaction avec les acides étendus. Ils ne sont plus remplaçables par des radicaux négatifs. A la saturation de l'azote correspond cette immobilité du radical positif qui donne à la molécule une stabilité relative.

5° Dans le triphénylcarbinol triammonié $(ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OH$, l'hydroxyle n'est donc plus remplaçable par un radical d'acide. Mais il reste remplaçable par des radicaux d'alcool, et sous ce rapport il existe un parallélisme frappant entre lui et le triphénylcarbinol lui-même, dont MM. Friedel et Crafts (1) ont préparé l'éther méthylique et Hémilian (2) l'éther éthylique.

Il y a analogie de fonctions entre

$$(C^6H^5)^3{\equiv}C{-}OH \qquad \text{et} \qquad (ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OH.$$

Triphénylcarbinol. — **Triphénylcarbinoltriammonié.**

qui, étant tous les deux des alcools aromatiques tertiaires, forment les éthers

$$(C^6H^5)^3{\equiv}C{-}OCH^3 \qquad \text{et} \qquad (ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OCH^3,$$
$$(C^6H^5)^3{\equiv}C{-}OC^2H^5 \qquad\qquad (ICH^3A)^3{\equiv}C{-}OC^2H^5,$$

(1) Friedel et Crafts, *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. 1, p. 502 ; 1884.
(2) Hemilian, *D. ch. G.*, p. 1208 ; 1874.

et ni l'un ni l'autre n'échangent leur hydroxyle contre Cl, si on les traite par l'acide chlorhydrique.

La saturation de l'azote a ramené les fonctions du groupe (ICH^3A) à égaler celles de C^6H^5 (1).

6° Cette fonction d'alcool aromatique tertiaire du triphénylcarbinol varie entre deux limites extrêmes ; dans $(C^6H^5)^3{\equiv}C\text{-}OH$, elle se rapproche des fonctions acides, puisque l'éther chlorhydrique correspondant $(C^6H^5)^3{\equiv}C\text{-}Cl$ est décomposé à froid par l'eau ; dans le dérivé triamidé, au contraire, $A^3{\equiv}C\text{-}OH$, elle se rapproche des bases métalliques, car les acides agissent à froid pour former les corps colorés $A^3{\equiv}C\text{-}\overset{(-)}{R}$, et les carbinols amidés en général déplacent l'ammoniaque de ses combinaisons.

L'état intermédiaire est représenté par les carbinols diamidés qui réagissent plus lentement avec les acides et les sels ammoniacaux et où les réactions ont besoin du concours de la chaleur pour être complètes.

Enfin, l'étude des bases ammoniées montre ceci : la fonction $\text{-}Az(CH^3)^3OH$ l'emporte sur la fonction $\equiv C\text{-}OH$ dans les dérivés amidés. Les corps triammoniés, qu'ils dérivent du triphénylméthane ou de son carbinol, ou de ses éthers mixtes, présentent les mêmes réactions. La caractéristique est celle-ci : elles redissolvent l'alumine et ne redissolvent pas l'oxyde de zinc; elles précipitent la magnésie à froid. La nature du groupe qui correspond à la quatrième valence du carbone méthanique ne semble pas modifier les réactions.

Le corps monoammonié, au contraire, ne précipite la magnésie qu'à chaud et se transforme en carbinol diamidé qui n'agit plus sur les sels de magnésie.

Mais ce carbinol diamidé et monoammonié $A^2{=}C{<}^{ACH^3\overline{R}}_{OH}$ réagit avec les acides et déplace à chaud l'oxyde de zinc de ses sels pour se transformer en $A^2{=}C{<}^{ACH^3\overline{R}}_{\overline{\ \ }\ R}$, fuchsine diamidée et matière colorante verte. Il y a deux groupes $Az(CH^3)^2$ non saturés qui assurent au groupe OH uni à C la mobilité nécessaire à la formation de fuchsines.

Tel est l'ensemble de ces faits qui s'enchaînent d'une manière logique sans la moindre contradiction ; ils montrent qu'à un triphénylméthane *triamidé* correspond un carbinol *triamidé*.

(1) E. et O. Fischer, *D. ch. G.*, p. 2352; 1879

Si on veut réunir ces conclusions à celles de mon précédent travail sur les sels acides des fuchsines, on peut voir que les preuves expérimentales sont données que les leucobases, les fuchsines et les rosanilines renferment les groupes amidés avec les mêmes fonctions :

$$[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^3{\equiv}C\text{-}H \quad \text{forme} \quad [(CH^3)^3Az.C^6H^4]^3{\equiv}C\text{-}H,$$
$$[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^3{\equiv}C\text{-}Cl \quad — \quad [ClH(CH^3)^2AzC^6H^4]^3{\equiv}C\text{-}Cl,$$
$$[(CH^3)^2Az\ C^6H^4]^3{\equiv}C\text{-}OH \quad — \quad [I(CH^3)^3Az.C^6H^4]^3{\equiv}C\text{-}OH,$$

c'est-à-dire que toutes les trois sont des triamines au même degré ; que dans toutes les trois classes de composés, les trois groupes AzH^2 remplissent les mêmes fonctions, sans qu'une seule réaction conduise à admettre que l'un d'eux soit retenu dans la molécule par un lien autre que celui qui retient l'atome d'hydrogène qu'il remplace dans la molécule du phényle.

N° 104. — La question des fuchsines acides ; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Dans une note *sur les propriétés basiques des rosanilines et de leurs dérivés sulfonés* (1), M. Rosenstiehl, après avoir rappelé de récentes expériences, que j'ai présentées dans le *Bulletin de la Société chimique*, s'exprime en ces termes : « Si ces formules sont d'accord avec les expériences de l'auteur, c'est qu'elles étaient d'avance d'accord avec elles : en effet, elles ont été établies avec l'unique préoccupation de traduire ce parallélisme parfait de l'action des acides et des bases sur les rosanilines et leurs dérivés sulfonés. »

Or, c'est précisément ce parallélisme que j'avais mis en doute, le considérant comme insuffisamment démontré, et je crois utile de préciser quels furent, pour moi, l'origine et le but de cette controverse.

Les documents relatifs aux fuchsines acides se trouvent presque exclusivement dans les brevets qui ont trait à la préparation de ces matières colorantes, et dont la collection complète, de 1877 à 1890, est exposée dans l'ouvrage de Friedlaender (*Fortschritte der Theerfarbenfabrikation*). De leur lecture, il ressort avec évidence, que les conceptions sur la nature des fuchsines acides peuvent se résumer ainsi (2) :

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 429; 1895.
(2) Friedlaender. — 1re partie : page 109, 1re col., ligne 38; page 110, 1re col., ligne 27 ; page 113, 2e col., ligne 16 ; page 117, 1re col., ligne 26; page 118, 1re col., ligne 24; page 121, 2e col., lignes 37 et 53. — 2e partie : page 29, 1re col., lignes 16 et 27.

1° La matière colorante et colorée existe sous la forme de sel neutre ou de sel acide du carbinol sulfoné ;

2° L'addition d'un acide minéral aux sels du carbinol sulfoné met en liberté ce dernier, qui est coloré.

Dans aucun cas, il n'est fait la moindre allusion à la possibilité d'une action de l'acide, s'attaquant à l'hydroxyle du carbinol sulfoné.

L'ensemble de ces idées est résumé et illustré en quelque sorte par les formules que donnent MM. Schultz et Julius, dans leur *Tabellarische Uebersicht der Künstlichen organischen Farbstoffe.*

Étant admis que l'hydroxyle du carbinol sulfoné reste intact en présence des acides, et que le sel neutre dudit carbinol peut être coloré, j'interprétais logiquement et de la seule manière possible, je crois, l'action décolorante de la soude sur les fuchsines acides, en l'attribuant à la transformation en ONa de l'OH, devenu franchement électro-négatif. Par exemple, $HO-C{\equiv}(C^6H^3.SO^3Na.AzH^2)^3$ coloré donnait $NaO-C{\equiv}(C^6H^3SO^3Na.AzH^2)^3$ incolore. Inversement, l'action ménagée d'un acide devait, si l'on partait de ce dernier corps, reproduire le premier.

On voit donc que l'action des acides et des bases ne prouvait pas le parallélisme de constitution complet entre les fuchsines et leurs dérivés sulfonés, puisqu'elle peut s'interpréter autrement que le faisait M. Rosenstiehl.

Du reste, je n'avais pas adopté cette manière de voir, simplement par adhésion bénévole à l'opinion du plus grand nombre, mais parce que certaines expériences personnelles (action de l'acide carbonique, des chlorhydrate et carbonate d'ammoniaque sur la dissolution de fuchsine acide décolorée par la soude, action de l'ammoniaque sur la fuchsine acide), s'accordaient parfaitement avec elle.

Le raisonnement par analogie, auquel avait eu recours M. Rosenstiehl me semblait donc demander une confirmation ou une dénégation expérimentale. J'ai trouvé la première dans l'action de l'acide carbonique sur les solutions de fuchsines acides décolorées par la baryte et, de la sorte, ai montré que les dérivés sulfonés des di- et triamidotriphénylcarbinols ne deviennent colorés que par la substitution d'un radical d'acide à l'hydroxyle du carbinol.

Si industriellement les sels neutres des fuchsines sulfonées sont colorés, c'est que, pendant la concentration de la liqueur et la dessiccation de la masse, ils ont absorbé de l'acide carbonique de l'air.

J'établissais en même temps que ces mêmes carbinols sulfonés,

salifiés, décomposent déjà à froid les sels ammoniacaux, déplacent de leurs sels des bases fortes, telles que MgO, ZnO, PbO, etc., enfin se comportent comme des bases puissantes, plus puissantes que les carbinols non sulfonés. La démonstration de ces deux points m'appartient donc en propre. Ils n'établissent pas, et je n'ai jamais eu cette prétention, la constitution définitive des fuchsines sulfonées, mais marquent néanmoins un premier pas dans l'étude de cette question des fuchsines acides, qui n'avait pas encore été abordée expérimentalement.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 105. — Essai des aciers, fers et fontes par l'analyse chimique. — Résumé du rapport présenté par M. Adolphe Carnot, à la commission d'essai des matériaux de construction; par **M. H. FORESTIER.**

L'analyse chimique doit donner à l'industrie des indications tantôt très exactes, tantôt moins exactes, mais très rapides pour permettre à l'ingénieur de diriger sûrement le travail. M. A. Carnot expose dans son mémoire différents procédés pour l'analyse des métaux; je me bornerai à indiquer ici le principe de chacun de ces procédés, renvoyant au rapport original les personnes qui auraient besoin de les appliquer.

La prise d'échantillon doit être faite avec grand soin à l'aide de la lime, du foret, de la machine à raboter ou à percer, du marteau et du pilon, selon le cas. Il faut laver à l'éther les fragments ou copeaux, qui pourraient avoir été en contact avec des matières grasses.

Dans tous les fers, fontes et aciers, on rencontre du carbone, du silicium, du phosphore et du soufre. Les autres éléments doivent être recherchés par un essai préalable.

Dosage du carbone. — On distingue, dans les métaux, divers états du carbone; M. Carnot a indiqué les procédés pour doser le carbone total, le carbone graphitique et le carbone de recuit.

Carbone total. — Comme méthode par voie sèche celle des analyses organiques peut être employée. Le métal est porté au rouge dans un courant d'oxygène sec et privé d'acide carbonique (décarburé au rouge, si on prend l'oxygène du commerce). Après passage sur le métal et sur une colonne d'oxyde de cuivre, les gaz sont débarrassés: de l'acide sulfureux par l'acide chromique, de

l'eau et de l'acide carbonique par les procédés ordinaires. Quand il y a très peu de carbone on absorbe l'acide carbonique formé aux dépens du métal par une solution de baryte additionnée de potasse et on pèse le carbonate transformé en sulfate de baryte.

Les aciers contenant du chrome, du tungstène, du titane, sont décarburés au rouge dans un courant d'oxygène en présence du bisulfate de potasse, dont l'acide sulfurique anhydre est décomposé en cédant de l'oxygène. Le courant de gaz oxygène est soumis avant et après passage sur le métal aux mêmes purifications que dans le cas précédent.

Par voie humide on peut doser le carbone en éliminant au préalable le fer, soit au moyen du bichlorure de mercure (procédé Boussingault), soit au moyen du chlorure double de cuivre et de potassium, que Dudley et Blair ont montré devoir être substitué avec avantage au chlorure de cuivre et d'ammonium. Le résidu de l'attaque est recueilli sur un filtre d'amiante. On termine en dosant le carbone par perte de poids à la combustion, ou mieux en le brûlant dans un courant d'oxygène et recueillant l'acide carbonique dans un tube à potasse. Dans le cas où l'on a employé le chlorure de cuivre, il est nécessaire, pour éviter la surcharge, de retenir le chlorure volatilisé et l'acide chlorhydrique par un tube à sulfate de cuivre déshydraté ou par une feuille d'argent (MM. Dudley et Pease). Enfin le résidu de l'attaque par le chlorure de cuivre peut être oxydé au moyen d'un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique, et l'acide carbonique recueilli dans un tube à potasse.

On peut également, sans se préoccuper d'éliminer le fer, doser le carbone directement, en attaquant le métal par le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique (procédé Brunner, modifié par Juptner et Gmelin); un courant d'air privé d'acide carbonique déplace les produits de la combustion, qu'on fait passer dans des tubes desséchants puis dans un tube à potasse. Il se forme aussi quelquefois des carbures d'hydrogène que l'on élimine par un passage soit dans un tube à combustion contenant de l'oxyde de cuivre, soit dans un tube de platine chauffé au rouge (Särnström).

Enfin, au lieu de peser l'acide carbonique on peut le doser en volume; on recueille les gaz dégagés par l'action de l'acide chromique, soit sur l'eau (M. Wiborgh), soit mieux sur le mercure (M. Brustlein). On mesure le gaz avant et après absorption de l'acide carbonique par la potasse.

Graphite. — Le métal est dissous dans l'acide chlorhydrique; le carbone combiné s'élimine à l'état de carbure d'hydrogène. Il

reste le graphite et la silice ; celle-ci est dissoute par la potasse et séparée du graphite. Il est prudent de brûler le graphite après l'avoir pesé, pour en retrancher le résidu incombustible, s'il y a lieu, ou de peser l'acide carbonique produit par la combustion.

Carbone combiné. — Il peut se déduire exactement de la différence entre le carbone total et le graphite. On cherche à le doser directement par la méthode colorimétrique d'Eggertz ; pour cela il faut attaquer le métal à analyser par l'acide nitrique comparativement avec un métal type. On amène la solution type à contenir un milligramme de carbone par centimètre cube; on étend l'autre solution à la même teinte et on compare les volumes. L'exactitude de ce dosage dépend surtout du choix du métal type, qui doit être peu différent de celui qu'on examine. La méthode est complètement en défaut pour les aciers qui ont subi la trempe.

Dosage du silicium. — Par voie sèche on emploie le procédé de Boussingault, qui consiste à oxyder le métal au rouge et à volatiliser le fer par un courant de gaz chlorhydrique. Le résidu, qui est surtout constitué par de la silice, est repris par l'acide fluorhydrique, qui laisse insolubles les éléments étrangers (phosphate de fer, oxyde de chrome, acide titanique, alumine, etc.).

Par voie humide, le métal est attaqué au moyen de l'acide azotique puis de l'acide sulfurique. On évapore jusqu'à apparition de fumées blanches et on reprend par l'acide chlorhydrique et l'eau. La silice est ainsi isolée. On peut aussi faire l'attaque par l'acide azotique et l'acide chlorhydrique, évaporer, reprendre par l'acide chlorhydrique et séparer la silice par filtration. Quand la silice se trouve mélangée d'oxyde de fer, de graphite et d'acide titanique, on fond le résidu avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude. La silice est séparée des réactifs alcalins par le procédé ordinaire. Elle renferme encore de l'acide titanique, que l'on redissout dans l'acide sulfurique concentré pour le précipiter ensuite par l'ammoniaque.

Dosage du phosphore. — La méthode ordinaire par le nitromolybdate d'ammoniaque est peu exacte. On peut après attaque et calcination avec du sulfate de soude faire le dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie. Boussingault et Müntz recommandent, après l'attaque et la calcination du métal, de le fondre avec du carbonate de soude. Le résidu repris par l'eau, le liquide est additionné d'acide azotique, évaporé pour séparer la silice, repris par l'eau acidulée et précipité par le nitro-molybdate d'ammoniaque.

M. Ad. Carnot a indiqué la méthode suivante : L'attaque du métal à l'acide nitrique est terminée par l'acide sulfurique, la

masse est desséchée et portée à 120°. On reprend par l'eau chaude (on peut alors doser la silice par filtration) et on brûle la matière organique provenant de l'oxydation du métal carburé par un peu d'acide chromique. On précipite par le nitromolybdate d'ammoniaque à 100°, on redissout dans l'ammoniaque, qu'on sature ensuite par l'acide azotique à 40° seulement. Le précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque possède alors une composition invariable et peut être pesé après dessiccation à 100°. On peut aussi le redissoudre par l'ammoniaque, additionner d'acide sulfurique, réduire par le zinc et titrer volumétriquement au permanganate de potasse.

Il convient d'employer une autre méthode, lorsque l'on doit simultanément rechercher le phosphore et l'arsenic.

La méthode par le chlore sec, employée par M. Schlœsing, consiste à faire agir sur le métal à 200° un courant de chlore parfaitement sec et pur. On retient les chlorures métalliques par du chlorure de potassium sec placé dans le tube à combustion. Les chlorures des métalloïdes sont arrêtés par un peu d'eau et dans cette solution on chasse l'acide chlorhydrique par l'acide nitrique, on reprend par le nitrate d'argent et on obtient par évaporation à sec un résidu du sulfate, du phosphate et de l'arséniate d'argent, et de la silice. On sépare le sulfate par l'eau bouillante, le phosphate et l'arséniate par l'acide azotique et il reste la silice.

Dosage du soufre. — On peut oxyder le soufre du métal par un réactif approprié (eau régale, acide chlorhydrique additionné de brome ou de chlorate). Mais cette méthode est peu exacte. On peut encore faire la dissolution du métal dans un perchlorure (de fer, de mercure, de cuivre) et isoler de cette façon le sulfure de fer qu'on soumet à la fusion avec des réactifs oxydants. Enfin, on peut dégager le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré. Dans ce cas on attaque par l'acide sulfurique et on envoie les gaz dans une solution de nitrate d'argent, ou bien on attaque par l'acide chlorhydrique et on arrête le soufre par un sel de cadmium en solution ammoniacale.

La méthode de Rollet et Osmond consiste à faire passer sur la fonte chauffée au rouge un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique purifiés. On absorbe l'hydrogène sulfuré dans une série de petites ampoules reliées les unes aux autres et contenant un volume déterminé d'une solution titrée de nitrate d'argent. Chaque ampoule ne précipitant qu'après saturation de la précédente, il suffit de compter celles qui ont noirci.

Eggertz a proposé une méthode colorimétrique : le métal est

attaqué par l'acide sulfurique et les vapeurs vont colorer une plaque d'alliage à 3 d'argent pour 1 de cuivre. On examine cette plaque par les procédés colorimétriques. On peut remplacer, s'il y a très peu de soufre, la plaque métallique par un papier à l'acétate de plomb. M. Wiborgh a proposé de faire l'attaque à chaud et de produire la teinte sur une toile à l'acétate de cadmium; ce procédé est le plus sensible.

On peut enfin recueillir les gaz de l'attaque dans une solution de nitrate de cadmium. Le sulfure en présence d'amidon et d'acide chlorhydrique très étendu, est dosé par une solution titrée d'iode.

Dosage du manganèse. — Si le métal est riche, on l'attaque par l'eau régale et on reprend par l'acide chlorhydrique. On ajoute du carbonate de soude, jusqu'à neutralisation exacte en évitant de former un précipité, puis de l'acétate de soude qui précipite le fer à l'ébullition. L'hydrogène sulfuré enlève le cobalt et le nickel, quand il y en a, et dans la liqueur débarrassée d'hydrogène sulfuré le brome et l'ammoniaque précipitent le manganèse à l'état de bioxyde. Il est calciné et pesé à l'état d'oxyde salin. On peut encore le ramener à l'état de protoxyde par l'hydrogène, ou à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré.

Après avoir fait l'attaque de la même façon on peut aussi chasser l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique; on étend et on neutralise par le carbonate de soude, puis on fait agir l'oxyde de zinc, qui précipite le fer seul. On titre le sel de manganèse en dissolution par le permanganate de potasse. Cette méthode laisse à désirer au point de vue de l'exactitude.

La méthode au chlorate de potasse, indiquée par Hannay, s'applique de préférence aux alliages pauvres. Après attaque, calcination et reprise à l'acide nitrique exempt de vapeurs nitreuses on fait bouillir avec du chlorate de potasse et on pèse le bioxyde de manganèse formé. Le précipité renferme quelquefois du fer et M. Ad. Carnot propose de le redissoudre sur le filtre par l'acide nitrique additionné d'eau oxygénée, de chasser l'eau oxygénée par évaporation et de précipiter de nouveau le bioxyde de manganèse par le chlorate à l'ébullition; on peut ensuite calciner et peser l'oxyde rouge de manganèse, le redissoudre dans l'acide sulfurique additionné de sulfate ferreux ou d'acide oxalique titré et doser par le permanganate de potasse.

Un alliage riche en manganèse peut être attaqué au moyen de l'eau régale, puis la solution, étendue d'eau, est additionnée d'eau oxygénée et d'ammoniaque en excès. (A. Carnot.) On fait bouillir, on filtre, on redissout le précipité dans une solution d'acide sulfurique

et d'acide oxalique, on titre la quantité d'acide oxalique restant par le permanganate de potasse.

Si le métal est pauvre en manganèse, il faut commencer par extraire, comme il a été dit plus haut, le manganèse par le chlorate de potasse; on reprend alors le précipité par l'acide azotique et l'eau oxygénée et on termine comme dans le cas précédent.

Lorsque le métal est très pauvre en manganèse, on fait usage des méthodes qui permettent d'obtenir une solution colorée, que l'on examine soit en la décolorant par une liqueur titrée, soit en la comparant avec des solutions types. On attaque par l'acide azotique, on ajoute du bioxyde de plomb qui produit une coloration rouge pourpre, et on décolore par une solution de nitrate mercureux d'arsenite de soude ou de sulfate ferroso-ammonique, que l'on a titrée au moyen d'un métal type. On peut aussi ajouter dans la solution nitrique du métal du tétroxyde de bismuth, qui fournit une solution colorée d'acide permanganique et on titre avec une solution d'eau oxygénée qui décompose l'acide permanganique. (L. Schneider.) Le manganèse contenu dans un métal étant peroxydé par le bioxyde de plomb, on peut titrer par la méthode colorimétrique en comparant sa dissolution à celle obtenue de la même façon sur une quantité connue de manganèse. (Gœtz, Peters, Pichard.) Le métaphosphate de soude ajouté à la solution nitrique d'un métal forme en présence du bioxyde de plomb du métaphosphate de manganèse coloré en pourpre. On compare la solution obtenue à des types préparés d'une façon analogue. (Osmond.)

Dosage du chrome. — L'attaque des alliages riches en chrome est difficile. On peut l'obtenir par fusion avec la potasse et le chlorate de potasse. Le bisulfate de potasse peut être également employé; lorsque l'attaque est terminée on reprend par l'eau, on ajoute de l'ammoniaque; on recueille les oxydes de fer et de chrome, que l'on fond avec du nitrate et du carbonate de potasse. On peut encore attaquer par l'acide chlorhydrique et fondre le résidu avec du carbonate de potasse et du nitre. Si on a attaqué par un acide exempt de chlore (acide nitrique ou sulfurique, bisulfate de potasse), on peut peroxyder le chrome par voie humide au moyen de l'acide nitrique et du chlorate de potasse (Storer). Si le métal a été attaqué par l'acide sulfurique, le permanganate de potasse ou le bioxyde de plomb sont susceptibles de peroxyder le chrome.

Pour doser le chrome en poids on peut, après l'avoir dissous à l'état d'acide chromique, l'isoler à l'état de chromate plombique ou mercureux ; la calcination dans ce dernier cas fournit l'oxyde

Cr^2O^3. On peut encore réduire l'acide chromique de la solution, après séparation du fer, soit par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré (Baubigny), soit par l'eau oxygénée que l'on expulse ensuite pour précipiter le sesquioxyde de chrome par l'ammoniaque (Ad. Carnot.)

Pour faire le dosage volumétrique, on ajoute à la solution d'acide chromique en liqueur acide un réducteur (acide oxalique, sulfate ferroso-ammonique), puis au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potasse on détermine la quantité de réactif qui a été employé pour réduire l'acide chromique. M. Ad. Carnot a proposé une méthode fondée sur la réduction de l'acide chromique en liqueur faiblement acide par l'eau oxygénée, qui, tombant goutte à goutte dans la solution à doser, cesse de donner la coloration bleue caractéristique quand tout l'acide chromique est réduit.

Si le métal contient du chrome et du manganèse, et, si l'on a peroxydé au moyen du bioxyde de plomb, on obtient une liqueur colorée à la fois par le composé rose manganique et par le chromate ; on ajoute une solution titrée d'arsénite de soude qui détruit la coloration due au manganèse, puis on titre le chrome par le sulfate ferroso-ammonique.

Dosage du tungstène. — Le résidu d'une attaque de fonte ou d'acier au tungstène par l'eau régale est composé de graphite, de silice et d'acide tungstique. On le filtre, on le calcine et on le fond avec du bisulfate de potasse. On reprend par l'eau pour enlever les sels de potasse. Le résidu est traité par le sulfhydrate d'ammoniaque qui dissout le tungstène et laisse la silice insoluble ; la solution de tungstène est évaporée, le résidu est calciné avec l'acide nitrique et transformé en acide tungstique.

Dosage du titane. — Le métal attaqué successivement par les acides azotique et chlorhydrique donne un résidu que l'on fond avec du carbonate de soude et du nitre. On lave à l'acide chlorhydrique et on pèse le mélange de silice et d'acide titanique. On reprend par l'acide sulfurique chaud, on verse ensuite avec précaution dans l'eau froide, on filtre pour retenir la silice et on précipite l'acide titanique par l'ammoniaque.

Recherche du vanadium. — L'acide nitrique contenant le métal en solution est neutralisé par le carbonate de soude, puis évaporé. Le résidu est fondu avec de la potasse, puis redissous dans l'eau alcaline. On acidule par l'acide chlorhydrique et on rend alcalin par l'ammoniaque. Dans cette liqueur l'hydrogène sulfuré précipite le manganèse et le chrome, et donne, s'il y a du vanadium, une coloration rouge.

Dosage de l'aluminium. — Pour les alliages riches on emploie les procédés de dosage ordinaires. Quand le métal contient peu d'aluminium, on peut le doser à l'état de phosphate, suivant la méthode donnée par M. Ad. Carnot. Le métal ayant été attaqué par l'acide chlorhydrique, la liqueur neutralisée est traitée par l'hyposulfite de soude, qui réduit le fer au minimum, et additionnée d'acétate et de phosphate de soude. — Le phosphate d'alumine, mêlé de soufre, de silice et de phosphate de fer, est repris par l'acide chlorhydrique et purifié par une seconde précipitation.

L'électrolyse peut servir à enlever le fer ; on fait une solution sulfurique du métal et, après filtration, on l'électrolyse entre une lame de platine servant d'anode et du mercure. L'alumine est ensuite précipitée de la solution par l'acétate et le phosphate de soude (Drown et Kenna.)

Recherche de l'aluminium, du calcium et du magnésium. — On soumet le métal, préalablement oxydé dans le moufle d'une façon complète, à l'action au rouge d'un courant de gaz chlorhydrique. Le résidu est repris par l'acide nitrique, puis neutralisé par l'ammoniaque, qui précipite le manganèse et le phosphate de fer. On dose le calcium et le magnésium dans la liqueur, le premier par l'oxalate d'ammoniaque, le second par le phosphate de soude. Le résidu insoluble dans l'acide nitrique est traité ensuite par calcination avec du bisulfate d'ammoniaque. Le produit est repris par l'eau, qui laisse la silice; on précipite alors l'aluminium par l'ammoniaque ou par l'hyposulfite de soude.

Dosage de la scorie et du laitier. — Par voie sèche, on soumet le métal au rouge sombre à un courant de chlore sec et pur et on sépare la partie du résidu insoluble dans l'eau. On la pèse avant et après oxydation, ce qui fait disparaître le graphite. Le résidu représente le laitier ou la scorie.

Par voie humide, on attaque à froid à l'aide du brome et on reprend par la potasse ; le résidu est calciné et pesé ; on pèse de nouveau après avoir enlevé l'oxyde de fer magnétique au moyen d'un aimant.

Dosage du fer. — On peut doser le fer par électrolyse, mais le cuivre, le cobalt, le nickel se déposent avec lui. Par le permanganate de potasse on peut doser le fer volumétriquement, mais il faut avoir bien soin de détruire toute la matière charbonneuse. Ce procédé est d'ailleurs bien connu. On peut encore dissoudre le fer dans l'acide chlorhydrique additionné d'un oxydant énergique ; on décolore la solution par le protochlorure d'étain en oxydant l'excès de ce réactif par le bichlorure de mercure. Le titrage se fait ensuite au

moyen du bichromate de potasse en solution titrée, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur ne colore plus en bleu le ferrocyanure de potassium. Au moyen du protochlorure de fer on peut procéder en sens inverse sur la même liqueur pour contrôler le premier titrage et obtenir plus de précision.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le méthylal éthylénique *(bis-éthyloloxy-méthane)*; **Louis HENRY** (*C. R.*, t. **120**, p. 107). — MM. Trillat et Cambier, en faisant réagir le trioxyméthylène sur le glycol en présence de perchlorure de fer ont obtenu un composé bouillant à 74°, légèrement soluble dans l'eau et auquel ils attribuent la composition $CH^2<^{O-CH^2-CH^2OH}_{O-CH^2-CH^2OH}$ (t. **11**, p. 759).

Comme le méthylate diéthylique $CH^2<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$ bout à 85°, l'auteur a conçu des doutes sur la formule proposée par MM. Trillat et Cambier et a repris leurs expériences. Il a constaté que le composé formé n'est autre que le *méthylal éthylénique* $H^2C<^{O-CH^2}_{O-CH^2}$ (avec liaison CH^2—CH^2), ou l'*oxyde mixte méthyléno-éthylénique*.

Ce corps constitue un liquide d'une limpidité parfaite, très mobile, d'une odeur piquante rappelant celle du méthanal, en solution aqueuse; d'une saveur brûlante, piquant énergiquement la langue. Sa densité à + 3° est égale à 1,0828. *Il se dissout aisément dans l'eau, avec laquelle il est miscible en toutes proportions ;* le chlorure calcique et le carbonate bipotassique le séparent de sa solution aqueuse sous forme de couche surnageante. Il bout sous la pression de 750 millimètres à 78°. Sa densité de vapeur, déterminée selon la méthode de Hofmann, a été trouvée égale à 2,50. La densité calculée est 2,55. Celle du corps $CH^2(OC^2H^4OH)^2$ serait 4,69.

On peut remarquer qu'entre le méthylal biméthylique et le méthylal éthylénique, il existe les mêmes relations de composition qu'entre l'oxyde de méthyle et l'oxyde d'éthylène.

$$O<^{CH^3}_{CH^3}, \qquad O<^{CH^2}_{CH^2} \text{ (avec liaison } CH^2\text{—}CH^2\text{)},$$

$$H^2C<^{OCH^3}_{OCH^3}, \qquad H^2C<^{O-CH^2}_{O-CH^2} \text{ (avec liaison } CH^2\text{—}CH^2\text{)}.$$

Aussi les relations de volatibilité entre les composés correspondants de ces deux groupes sont-elles les mêmes.

$O\begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{smallmatrix}$ Ébull. — 23°, $O\begin{smallmatrix} \diagup CH^2 \\ | \\ \diagdown CH^2 \end{smallmatrix}$ Ébull. + 13°.

Différence : + 36°.

$H^2C\begin{smallmatrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OCH^3 \end{smallmatrix}$ Ébull. + 42°, $H^2C\begin{smallmatrix} \diagup OCH^2 \\ | \\ \diagdown OCH^2 \end{smallmatrix}$ Ébull. + 78°.

Différence : + 36°.

Le méthylal éthylénique possède, d'une manière générale, les mêmes propriétés que d'autres composés de cette sorte déjà connus, et notamment que l'acétal éthylénique de Wurtz $H^3C\text{-}CH\begin{smallmatrix} \diagup O\text{-}CH^2 \\ | \\ \diagdown O\text{-}CH^2 \end{smallmatrix}$.

Comme celui-ci, il réagit vivement sur le pentachlorure de phosphore et il se combine par addition, avec une violence extraordinaire, au brome qui se décolore instantanément.

Il se dissout dans le chlorure d'acétyle sans manifester aucun indice de réaction, du moins à la température ordinaire. L'inertie de ce réactif constate à l'évidence l'absence du groupement —OH dans ce composé.

Le méthylal éthylénique ne paraît pas pouvoir supporter impunément le contact prolongé du chlorure calcique, ni être soumis à des distillations répétées. A l'instar d'autres composés mixtes, ce corps semble se dédoubler à la longue, sous l'action de la chaleur, dans les deux composés simples dont il renferme les éléments : l'oxyde de méthylène $H^2C{=}O$ et l'oxyde d'éthylène $H^4C^2{=}O$. A la fin de sa distillation, le thermomètre s'élève comme lors de la distillation de l'oxyméthylène $(H^2C{=}O)^3$ et l'on recueille une certaine quantité de celui-ci sous forme de sublimé solide.

Dans le but d'obtenir le méthylal $CH^2(OC^2H^4OH)^2$, l'auteur a préparé d'abord son dérivé dichlorhydrique $CH^2(OC^2H^4Cl)^2$ au moyen de l'oxyde de méthyle-éthyle bichloré $H^2C{<}^{O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl}_{Cl}$ et du glycol monochlorhydrique $H\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$.

L'oxyde $CH^2Cl\text{-}O\text{-}C^2H^4Cl$ bout à 153°. On l'obtient par l'acide chlorhydrique gazeux, le méthanal et le glycol monochlorhydrique.

Le méthylal $CH^2(OC^2H^4Cl)^2$ bout à 218°.

La constitution de ces composés, sur lesquels l'auteur reviendra plus tard, est donc établie d'une manière certaine. P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 10 MAI 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. le Président annonce à la Société la perte d'un de ses membres bienfaiteurs, M. Gustave Schæffer, à Dornach (Alsace), qui a fait don à la Société, à plusieurs reprises, de sommes importantes.

M. TANRET expose à la Société ses recherches sur les modifications moléculaires du glucose. Il obtient cristallisé le glucose à pouvoir rotatoire constant $a_D = + 52°,5$, soit à chaud en maintenant à 98° du glucose amorphe, obtenu par fusion ou par évaporation, soit à froid, en précipitant ce même glucose par l'alcool absolu refroidi à 0°. A 110° le glucose amorphe cristallise et donne un glucose qui, convenablement purifié, a le pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 22°,50$. C'est le glucose γ; or ce glucose γ se transforme dans l'eau en glucose β, dans les mêmes conditions que le fait le glucose ordinaire ou glucose α, dont le pouvoir rotatoire pris en quelques minutes est $a_D = + 106°$, rapporté à $C^6H^{12}O^6$, par conséquent supérieur à celui qu'on lui assigne ordinairement. Le glucose γ met à monter de $a_D = + 22°,50$ à $a_D = + 52°5$ à peu près autant de temps que le glucose α met à y descendre. D'autre part, la solution aqueuse de glucose β, en cristallisant à froid, redonne du glucose α; on sait que les trois glucoses peuvent à volonté être transformés l'un dans l'autre.

M. MAUMENÉ fait observer que l'hexélose (glucose) $C^{12}H^{12}O^{12}$ n'est pas un corps anhydre. Lorsqu'on fait évaporer une solution aqueuse sur vapeur d'eau et sous la pression ordinaire, le corps stable dans ces conditions est $C^{12}H^{14}O^{14}$ *à peu près*. Il faut pour venir à $C^{12}H^{12}O^{12}$ *à peu près* chauffer le premier dans le vide ou le faire cristalliser

dans l'alcool. Mais ce n'est pas encore une espèce anhydre. Dans le vide et vers 120° on peut le réduire à $C^{12}H^{10} = 82$ uni non pas à $O^{10} = 80$, mais à $O^{10.25}$ ce qui explique la coloration, etc.

De même $C^{12}H^{14}O^{14}$ n'est pas le seul hydrate ; une solution exposée au froid donne des cristaux $C^{12}H^{21}O^{22.1}$ à très peu près.

M. Maumené profite de l'occasion pour avertir que la prétendue molécule $H^2O^2 = 18$ est un rêve ; presque jamais ce nombre 18 ne réprésente la quantité d'eau vraie des combinaisons.

Il en est de ce *détail* comme d'une foule d'autres tenus pour sacrés et inattaquables. Les corps organiques les plus simples, hydrocarbures, éthers, etc., n'ont jamais donné, à l'analyse, des nombres concordant avec les hypothèses classiques, mais infiniment plus avec les deux lois Maumené.

M. Béhal présente une note de M. Paul Sabatier sur les chlorures métalliques hydratés. Réponse à M. Lescœur.

La Société a reçu :

Un opuscule intitulé : *Recherches chimiques et microbiologiques sur les altérations et la protection des métaux usuels en eau de mer ;*

Hygiene colonial en Cuba, par le Dr Antonio de Gordon y de Acosta.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 106. — Recherches sur le manganèse; par M. Charles LEPIERRE.

Poursuivant l'étude de l'action du sulfate d'ammonium fondu, ou mieux du bisulfate, résultat de sa décomposition, sur les différents sels métalliques, étude commencée avec M. Lachaud, j'indiquerai aujourd'hui les résultats obtenus avec le manganèse.

A. $2SO^4Mn.SO^4Am^2$. — En ajoutant au bisulfate d'ammonium fondu le cinquième environ de son poids de sulfate de manganèse cristallisé, on obtient, après élimination de l'eau de cristallisation (180-200°), un dépôt blanc, vers 250°, formé de gros cristaux dérivés du système cubique ; on observe surtout des tétraèdres. On décante l'excès du sel ammoniacal ; on purifie par l'alcool

à 70° bouillant. Le produit séché correspond à la formule $2SO^4Mn.SO^4Am^2$:

	Trouvé.	Calculé.
$3SO^4$	66.0	66.3
2Mn	25.9	25.4
$(AzH^4)^2$	8.1	8.2
	100.0	99.9

Le sel qui reste en suspension dans le bain et que l'on peut facilement séparer a la même composition :

	Trouvé.	Calculé.
Mn 0/0	25.2	25.4

On arrive également au même sel si on ajoute de l'acide sulfurique pur au bain de bisulfate d'ammonium; dans ce cas les tétraèdres obtenus sont beaucoup plus nets; après traitement par l'alcool, le sel est pur.

Enfin, le sulfate d'ammonium, employé au lieu du bisulfate, fournit le même corps, mais la séparation en est difficile, étant donné : 1° l'insolubilité dans l'alcool du sulfate d'ammonium; 2° que la température de décomposition de ce dernier coïncide avec la décomposition du sel double.

Le sel double décrit, anhydre et cristallisé, est blanc ou jaune pâle quand les cristaux sont plus volumineux. La densité est de 2.56 à 14° (densité sensiblement égale à la moyenne des densités du sulfate manganeux anhydre et du sulfate d'ammonium. Ce sel est attaquable par l'eau qui le dissout. L'évaporation, lente ou rapide de la solution, ne donne pas de sel double hydraté correspondant, mais bien le sel double de la série magnésienne

$$SO^4Mn.SO^4(AzH^4)^2.6H^2O.$$

L'analyse m'a en effet donné :

	Trouvé.	Calculé.
$2SO^4$	49.4	49.1
Mn	14.0	14.0
$6H^2O$	27.8	27.6
$(AzH^4)^2$	9.1	9.2

Ce sel appartient au système monoclinique; il perd son eau entre 120 et 125°, après avoir fondu dans son eau de cristallisation. En continuant à chauffer, il perd le sulfate d'ammonium et il reste le sulfate manganeux anhydre.

B. SO^4Mn. — En chauffant le sel $2SO^4Mn.SO^4Am^2$, soit seul, soit au sein du liquide de formation, il se transforme vers 350° en

sulfate manganeux anhydre et également cristallisé, que l'on sépare facilement en éliminant les sels ammoniacaux, au-dessous du rouge sombre.

L'analyse a donnée :

	Trouvé.	Calculé pour $MnSO^4$.
SO^4	63.68	63.57

Ce sel est très avide d'eau; sa densité est 3,14 à 12°.

C. *Sels manganiques.* — On voit par les expériences précédentes que le manganèse se comporte dans ce cas comme le nickel et le cobalt (1), c'est-à-dire ne donne que des sels au minimum d'oxydation, à l'encontre de ce que nous avons établi pour le fer (2).

J'ai alors cherché à préparer des sels manganiques anhydres et cristallisés par voie indirecte. On ajoute au bain de sulfate d'ammonium, soit du sulfate manganique pur, soit de l'alun manganico-ammonique hydraté, ou bien on forme les sels manganiques par addition, au bain d'un mélange d'acide nitrique pur et d'acide sulfurique concentré, suivant une méthode indiquée par M. Etard.

Pour cela on chauffe un mélange de bisulfate d'ammonium et de sulfate manganeux. Quand toute l'eau s'est dégagée et que le sel $2SO^4Mn.SO^4Am^2$ s'est formé, on verse peu à peu un mélange à volumes égaux d'acide azotique et d'acide sulfurique purs; le liquide devient de plus en plus violet et bientôt se forment de jolis cristaux hexagonaux brun violet; on cesse de chauffer pour éviter la décomposition du sel manganique. On filtre à la trompe le liquide encore chaud; on le lave avec de l'acide sulfurique concentré et pur, chauffé à 100°, pour dissoudre l'excès de sulfate ammoniacal; on élimine l'excès d'acide sulfurique par lavages à l'acide acétique glacial suivi d'éther anhydre.

Le produit ainsi obtenu répond exactement à la formule de l'alun manganico-ammonique anhydre et cristallisé :

$$(SO^4)^3Mn^2.SO^4(AzH^4)^2.$$

Résultats de l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
$4SO^4$	72.3	72.5
2Mn	20.9	20.7
$2AzH^4$	6.7	6.8

Ce sel présente toutes les réactions des sels manganiques : les

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sc.* et *Bull. Soc. chim.*, juillet 1892.
(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sc.* et *Bull. Soc. chim.*, avril 1892.

alcalis y donnent un précipité brun; le ferrocyanure, un précipté vert sale; le ferricyanure, un précipité jaunâtre, puis brun.

Il est attaqué immédiatement par l'eau qui, à froid et ajouté rapidement en grand excès, fournit l'oxyde Mn^2O^3 pseudomorphe de l'alun anhydre (1). A chaud, il se forme de l'hydrate manganique.

L'acide sulfurique pur ne dissout pas l'alun; le même acide, additionné de son volume d'eau, le dissout en donnant une solution violet foncé que la chaleur décompose. Ce corps est insoluble dans l'éther et dans le benzène. Densité 2,40 à 11°.

La formation de ce sel s'explique par l'oxydation directe de $2SO^4Mn.SO^4Am^2$ et fixation de SO^3. Sa décomposition par la chaleur suit les phases inverses. En effet, chauffé seul ou au sein du liquide de formation, il se décolore en perdant de l'anhydride sulfurique et de l'oxygène. Il reste un précipité cristallin, du sel manganeux double précédent et facile à séparer.

$$(SO^4)^3Mn^2.SO^4Am^2 = O + SO^3 + 2.SO^4Mn.SO^4Am^2.$$

Ce dernier sel se décomposera à son tour, perdant le sulfate d'ammonium et laissant le sulfate manganeux anhydre.

L'alun manganique décrit est en paillettes hexagonales, comme les autres aluns décrits par M. Lachaud et moi ou par M. Klobb.

Si, dans la préparation précédente, on fait varier le radical hexatomique par addition de sulfate ferrique, aluminique ou chromique, on obtient des aluns ammoniacaux mixtes, hexagonaux et anhydres, renfermant Fe^2, Al^2, Cr^2, qui remplacent isomorphiquement Mn^2. Il en est de même si la variation porte sur le métal monatomique qui pourra contenir isomorphiquement K, Na, AzH^4 et peut-être Tl (2). Ces mélanges d'aluns jouissent de propriétés dépendantes de la proportion relative du radical hexatomique. M. Klobb a déjà donné des exemples de ces mélanges d'aluns isomorphes (3).

D. — J'ai enfin recherché si le nitrate de potassium fondu ne fournirait aucun sel manganique.

Une partie de sulfate manganeux hydraté, chauffé avec 10 parties de nitrate fondu, se transforme après quelques heures en une poudre brune, formée de houppes cristallines, de densité 3,41, constituée par le manganite de manganèse pur et anhydre

$$5MnO^2.MnO \quad \text{ou} \quad Mn^6O^{11}$$

(1) Oxygène disponible : trouvé 9.9; théorie 10.1.

(2) Je me propose d'étudier complètement le cas du thallium, intéressant à un double point de vue; le sulfate thallique pouvant jouer le rôle de radical hexatomique, et le sulfate thalleux celui de métal alcalin.

(3) *Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 7 août 1893.

qui n'avait été préparé jusqu'à ce jour que par voie humide et non cristallisé.

L'oxygène disponible a été dosé par la méthode de Bunsen (attaque par HCl et dosage de l'iode libéré par le chlore) et par le procédé à l'acide oxalique :

	Trouvé.	Théorie.
O disponible 0/0 (Bunsen)......	15.89	15.81
O disponible 0/0 (ac. oxalique)..	15.72	»

Si on remplace le sulfate de manganèse par le carbonate amorphe précipité, on obtient l'oxyde Mn^2O^3 ; le dosage par l'acide oxalique a donné pour l'oxygène disponible 0/0 :

	Trouvé.	Théorie.
O 0/0........................	9.95	10.1

Cet oxyde est anhydre, plus clair que le précédent, confusément cristallin.

Enfin, le nitrate manganeux donne dans les mêmes conditions un oxyde très voisin de Mn^4O^7. L'oxygène disponible, dosé par l'acide oxalique, a donné :

	Trouvé.	Calculé pour Mn^4O^7.
O 0/0........................	14.0	14.45

(Laboratoire de l'École industrielle de Coimbra, Portugal.)

N° 107. — Sur les chlorures métalliques hydratés. Réponse à M. Lescœur; par M. Paul SABATIER.

M. Lescœur a publié dans le *Bulletin* du 5 septembre dernier (1) une note où il maintient intégralement ses conclusions relativement à l'état d'hydratation de divers chlorures métalliques obtenus dans certaines conditions.

Je ne reprendrai pas la discussion au sujet du chlorure manganeux effleuri, que M. Lescœur considère comme étant $MnCl^2.4H^2O$; je n'ai proposé la formule $MnCl^2.{}^5/_3H^2O$ qu'à la suite de nombreuses analyses, réitérées précisément à cause de la complexité de cette composition.

Je ne discuterai pas non plus le cas du chlorure de magnésium où mes analyses, portant sur un produit *reconnu pur*, m'ont donné pour le sel effleuri dans le vide sec la formule $MgCl^2.5H^2O$. M. Lescœur s'est surtout appliqué à montrer que la méthode thermique, qui a conduit M. Thomsen à admettre l'existence de cet hydrate,

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 853.

est beaucoup moins précise que la méthode d'efflorescence, parce que la matière préparée par dessiccation serait toujours hétérogène et plus sèche à la surface qu'aux parties profondes. Je pense que Thomsen avait pris, comme moi-même, la précaution de pulvériser fréquemment la matière pendant la dessiccation. Quoi qu'il en soit, la chaleur de dissolution de l'hydrate à $5H^2O$ a été trouvée par lui identique à celle que j'ai obtenue moi-même.

Mais les cas du chlorure ferreux et du chlorure cuivrique m'ont paru mériter un examen plus approfondi et réclamer, comme le disait M. Lescœur, le jugement de l'expérience.

Chlorure ferreux. — Pour préparer ce corps, j'ai dissous du fer dans l'acide chlorhydrique pur, puis j'ai fait bouillir la dissolution pendant plusieurs heures *en présence d'un grand excès de fer* dans un courant d'hydrogène pour éviter toute oxydation. Le liquide vert pâle ainsi obtenu, qui est sensiblement neutre au tournesol, a été jeté sur un filtre à l'intérieur d'une grande cloche fermée en haut par une plaque de verre et remplie d'acide carbonique; la liqueur a cristallisé par refroidissement en beaux cristaux, d'aspect identique à ceux que j'avais eus autrefois entre les mains. Ces cristaux, essorés sur une plaque poreuse, toujours dans la même atmosphère d'acide carbonique, ont été soumis à l'analyse.

On a obtenu :

	Trouvé.				Calculé pour		
	I.	II.	III.	IV.	$4H^2O$.	$5H^2O$.	$6H^2O$.
Fer 0/0...........	27.3	27 3	27.3	27.2	28.1	25.8	23.8
Chlore 0/0........	34.2	34.3	34.3	»	35.7	32.7	30.2

La présence d'une faible quantité d'eau interposée n'ayant pu être évitée, on voit que la composition est bien conforme à la formule $FeCl^2.4H^2O$, formule que j'ai constamment obtenue et qui avait été indiquée par Graham et Berzélius.

L'eau-mère des précédents cristaux, placée dans un exsiccateur rempli d'acide carbonique, en présence d'acide sulfurique, a fourni des cristaux identiques.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution des cristaux analysés plus haut; ils ont fourni à 14°, par molécule de sel dissous dans l'eau : $+2^{Cal},7$.

M. Thomsen avait obtenu $+2^{Cal},8$.

Il m'a donc été impossible d'obtenir l'hydrate à $6H^2O$, que M. Lescœur a constamment obtenu, dans des conditions toutes semblables.

Chlorure cuivrique. — La question était plus importante pour le

chlorure cuivrique. D'après M. Lescœur, le corps jaune brun préparé par efflorescence de l'hydrate vert, à froid, en présence d'anhydride phosphorique, ou à chaud au-dessous de 80°, serait, non le chlorure anhydre, mais l'hydrate $CuCl^2.H^2O$.

Il y a là une divergence d'autant plus grave que c'est cette matière, considérée comme anhydre, qui a été employée pour mesurer la chaleur de dissolution du chlorure anhydre et par suite sa chaleur de formation.

Les analyses du chlorure effleuri, en présence d'anhydride phosphorique ou à chaud, m'avaient rigoureusement conduit à la composition du chlorure anhydre. Mais M. Lescœur pense que des erreurs peuvent résulter de l'altération que la lumière ou la chaleur font subir au chlorure hydraté pendant sa dessiccation; il y aurait oxydation et émission de chlore (1):

1° Pour préparer du chlorure anhydre, j'ai chauffé vers 150° l'hydrate vert pur dans un courant d'acide chlorhydrique parfaitement sec. La matière brune obtenue se dissout dans l'eau sans aucun résidu de chlorure cuivreux; chauffée dans un tube à essai, elle dégage du chlore, sans aucune trace d'humidité.

L'analyse a donné :

	I.	II.	III.	Calculé pour $CuCl^2$.
Cuivre 0/0	47.25	47.5	47.1	47.2
Chlore 0/0	53.06	52.87	52.80	52.8

La matière est donc du chlorure anhydre.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau. Elle a été trouvée égale à :

	Cal
1° Essai à 13°	11,2
2° Essai à 11°	10,8

Moyenne 11^{Cal}, identique à la valeur que j'avais obtenue avec la matière, simplement desséchée à froid en présence d'anhydride phosphorique, ou maintenue dans l'étuve au-dessous de 100°. Ce dernier était donc identique et anhydre. La chaleur de formation doit être maintenue;

2° J'ai voulu me rendre compte du degré d'altération et de l'état d'humidité du chlorure cuivrique effleuri au-dessous de 80°. Le sel vert, mis à effleurir pendant plus d'un mois dans une étuve *vitrée* vers 60°, laisse une matière brune qui, chauffée dans un petit tube, dégage du chlore en même temps qu'un peu de vapeur d'eau, et

(1) On ne pourrait ainsi expliquer que la teneur en chlore ait été trouvée théorique.

qui se dissout dans l'eau avec un léger dépôt blanc de chlorure cuivreux. Or, cette matière analysée a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $CuCl^2$ anhydre.	Calculé pour $CuCl^2.H^2O$.
Cuivre 0/0	47.2	47.2	41.4
Chlore 0/0	52.3	52.8	46.7
Eau et oxygène (par différence).	0.5	0.0	11.9

La quantité de cuivre est théorique; il y a un léger défaut de chlore, une partie du cuivre se trouvant à l'état de chlorure cuivreux, une autre à l'état d'oxychlorure cuivrique hydraté. Mais la dose en est minime et, dans tous les cas, on est *très près du chlorure anhydre,* très loin du prétendu chlorure hydraté à 1 molécule d'eau.

N° 108. — Sur la composition des vins de Samos employés dans la fabrication des vermouths; par **MM. P. CAZENEUVE** et **HUGOUNENQ.**

Appelés à nous prononcer dans une expertise sur un prétendu coupage de vin de Samos avec un moût d'Aramon, nous n'avons retrouvé que de rares renseignements sur la composition de ce cru spécial. Dans les *Documents analytiques* du laboratoire municipal de Paris (2e édit., p. 177) figure la composition suivante d'un vin de Samos :

Alcool	15°
Extrait sec à 100°	111gr6
Sucre réducteur	76,8
Acidité totale en SO^4H^2	7,3
Cendres	3,3

Cette analyse unique nous ayant paru insuffisante pour étayer des conclusions précises, et d'autre part l'analyse des vins dits de Samos du commerce pouvant porter sur des produits d'une authenticité suspecte, nous avons fait venir des vins de Samos des lieux même d'origine.

Grâce à l'obligeance de MM. Andrié et Rohrer, fabricants de vermouth à Lyon, qui sont en relation avec Samos pour l'acquisition de vins utilisés dans la fabrication des vermouths, nous avons pu nous procurer des échantillons authentiques expédiés par l'intermédiaire de notre consul avec l'estampille des mairies de l'île grecque.

Nous consignons dans le tableau suivant l'analyse de ces divers vins de Samos avec la désignation des localités :

	VIN de Limenos Badios (1er échant.).	VIN de Limenos Badios (2e échant.).	VIN de Pagondon.	VIN de Neon Carlobasion.
Alcool	12°5	13°5	13°	15°2
Extrait sec à 100°	285gr5	148gr4	242gr9	245gr8
Sucre réducteur avant interversion	209,55	123,4	211,85	217,87
Sucre réducteur après interversion	209,55	136,61	211,85	217,87
Acidité totale traduite en SO^4H^2	2,12	4,99	2,74	2,94
Crème de tartre	4,1	3,8	3,8	3,5
Cendres	2,36	3,2	2,72	2,62

D'après les renseignements recueillis aux lieux d'origine, le deuxième échantillon de Limenos Badios était un vin fermenté exempt de toute immixtion d'alcool, lequel par conséquent n'a pas subi le vinage.

Les trois autres échantillons, au contraire, beaucoup plus riches en extrait, étaient constitués par des moûts de raisins frais mutés avec de l'alcool de Hongrie ou d'Allemagne. Pour ces derniers vins il n'y a donc pas eu fermentation.

L'échantillon analysé par le laboratoire municipal de Paris, dont nous avons rappelé plus haut la composition, se rapproche du deuxième échantillon de Limenos Badios, et était sans doute également un vin dont le sucre avait disparu partiellement par fermentation.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 109. — État actuel de la production et de la consommation des phosphates ; par M. David LEVAT (1).

J'ai été conduit, à la suite d'une série de voyages d'étude des phosphates de la Tunisie et de l'Algérie, à examiner l'état actuel

(1) Cette communication extraite des *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des sciences (Congrès de Caen)* est le résumé de la conférence faite par M. Levat à la séance industrielle de la Société chimique de Paris, le 1er mai 1895.

de la production et de la consommation des phosphates dans le monde.

C'est une question qui est toute d'actualité. Elle intéresse principalement l'agronomie par son application à la culture, mais c'est surtout au point de vue économique et industriel que je compte l'envisager aujourd'hui.

Quelles sont d'abord les causes du développement considérable et presque subit de la consommation des phosphates ? Ces causes sont multiples ; nous allons énumérer les principales.

En première ligne, il faut citer l'abaissement du prix de vente des phosphates, conséquence des découvertes récentes des phosphates riches de la Floride et de la Tunisie. Cette baisse, coïncidant avec celle des nitrates, est très avantageuse pour l'agriculture, qui en profite.

Dans ce même ordre d'idées, il faut signaler la venue toute récente sur le marché des scories de déphosphoration, qui viennent apporter un supplément important au tonnage disponible d'engrais phosphatés.

D'autre part, la diffusion des connaissances agronomiques, résultant de la création de l'enseignement agricole à tous les degrés, la constitution et le succès aussi remarquables qu'inattendus des syndicats d'agriculteurs, ont vulgarisé la notion d'utilité incontestable des engrais chimiques pour élever les rendements de la terre et permettre la lutte contre les *pays neufs*, auxquels nous sommes encore obligés de recourir pour le solde de nos besoins annuels.

Enfin, nous sentons tous, quelle que soit l'école économique à laquelle nous nous rattachons, que le salut pour l'agriculture, comme pour les autres branches de la productivité humaine, est dans l'abaissement des prix de revient, conséquence directe et aujourd'hui abondamment démontrée, de l'emploi combiné des engrais naturels et chimiques.

Je terminerai cette étude par la statistique de la production et de la consommation des phosphates dans les principaux pays et leurs échelles de prix.

Il convient aussi de faire connaître rapidement, vu l'espace limité, les derniers résultats et les diverses opinions en présence, relatifs à l'assimilation des phosphates naturels et des phosphates artificiels par le sol, leur mode d'emploi, etc.

Ma conclusion est que les réserves de phosphate de diverses natures actuellement assurées suffisent et suffiront, au fur et à

mesure de leur accroissement, à tous les besoins de l'agriculture.

Je vais passer rapidement en revue les diverses parties de ce programme.

Nouveaux gisements de la Floride et de la Tunisie.

I. Floride. — Les gisements de phosphates de la Floride ont été signalés par un ingénieur français, M. Francis Le Baron, de Jacksonville (Fla), dès 1884; mais l'exploitation proprement dite n'a commencé qu'en 1890.

La Floride, vaste pays plat, couvert de savanes marécageuses, entrecoupées de lacs nombreux, est entièrement formée par des terrains tertiaires recouverts, dans la partie sud de la péninsule, par des sables et alluvions quaternaires.

Le phosphate de chaux s'y rencontre dans deux genres de gisements bien distincts :

1° A l'état de phosphate en roche (Hard rock phosphate), dans des bancs de calcaire éocène, sans stratification marquée. Ces calcaires ont été soumis à des érosions puissantes, accompagnées d'une action chimique des eaux, d'une intensité remarquable. C'est à ces actions combinées que sont dus les enrichissements de phosphates qui sont actuellement l'objet d'une exploitation active. Le phosphate en roche a une teneur élevée en acide phosphorique, 36 0/0 en moyenne. Il est exporté tel quel en Europe et aux États-Unis.

2° A l'état de nodules (pebble). On distingue deux sortes de nodules. Ceux qu'on recueille dans les rivières où ils se sont concentrés par l'action mécanique des eaux, formant de véritables bancs qu'on exploite simplement à la drague (river pebble) et ceux qu'on retire de couches interstratifiées dans les terrains récents, au moyen d'un simple criblage (land pebble). La teneur moyenne de ces nodules est de 30 0/0 d'acide phosphorique.

Les gisements de « hard rock » forment une grande bande de 300 kilomètres de longueur, parallèle à la côte ouest de la péninsule, à une distance moyenne de 60 à 70 kilomètres du rivage. Les dépôts de graviers ou « pebble phosphate » se trouvent principalement dans les rivières qui se jettent dans la mer entre les ports de Tampa et de Punta Gorda, et notamment dans le Peace River.

On a exporté, en 1892, 291,000 tonnes de phosphate de la Floride; en 1893, le total s'est élevé à 424,000 tonnes, se répartissant comme suit :

PORT D'EMBARQUEMENT.	TONNAGE en 1893.	NATURE DU PHOSPHATE.	TONNAGE en 1892.
	tonnes.		tonnes.
Fernandina	125,894	Hard Rock	124,900
Punta Gorda	88,439	Pebble	64,502
Tampa	112,932	Rock et Pebble	50,980
Brunswick	34,386	Hard Rock	20,000
Par rail	22,800	Divers	31,000
Divers	40,006		291,382
	424,457		

On voit quel développement rapide ont pris ces exploitations depuis 1890. En 1894, la production de la Floride a dépassé 500,000 tonnes. On irait certainement plus vite encore si les prix étaient rémunérateurs, mais il est loin d'en être ainsi, et au prix actuel de vente, on peut dire que les exploitants de la Floride ne réalisent que des bénéfices tout à fait insignifiants. Voici, en effet, le prix de revient de ces phosphates rendus en Europe :

NATURE DES DÉPENSES.	HARD ROCK (à 75 % de phosphate).	PEBBLE (à 65 % de phosphate).
Prix de revient d'une tonne sur wagon à la mine	$ 4,23	$ 2,80
Transport à la mer et embarquement	2,50	0,70
Fret pour l'Europe	4,00	3,50
Déchet de route, humidité, pesage et échantillonnage, escompte, commission, etc., 7 0/0 du prix de vente.	0,84	0,54
	11,57	7,54
Prix de vente : 16 cents pour le Rock ; 12 cents pour le Pebble (par unité)	12,00	7,80
Bénéfice par tonne	$ 0,43	$ 0,26
Soit en francs	2,22	1,34

Les producteurs cherchent en ce moment à s'entendre, afin de relever les prix à un taux rémunérateur, mais il est douteux qu'ils y arrivent actuellement, à cause de la multiplicité des intérêts engagés et du nombre considérable de petits exploitants, à moyens restreints, que les bas prix feront disparaître sans doute.

Sur les 291,382 tonnes produites en Floride en 1892, 225,090 sont venues sur les marchés d'Europe et 66,292 ont été consommées aux États-Unis. J'attire l'attention sur ce fait : on commence, de l'autre côté de l'Atlantique, à sentir le besoin d'améliorer le

rendement des terres, bien qu'elles ne soient pas épuisées par des siècles de culture. Indépendamment des phosphates de la Floride, les États-Unis ont consommé, dans cette même année 1892, 214,670 tonnes de phosphates de la Caroline du Sud, autre centre important de production des phosphates américains. La concurrence de la Floride et l'écrasement des prix qui en a été la conséquence s'est fait vivement ressentir dans la production de la Caroline, qui est restée stationnaire, ainsi qu'on le voit dans le tableau ci-dessous qui donne la production des phosphates de la Caroline, de 1889 à 1893, et leurs débouchés, tant en Amérique qu'en Europe.

ANNÉE.	PRODUCTION totale.	LIVRÉS à l'étranger.	LIVRÉS aux États-Unis.	TRAITÉ sur place.	TOTAL livré aux États-Unis.
	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.
1889	541,645	143,002	308,643	90,000	398,643
1890	586,758	219,822	250,936	116,000	366,936
1891	572,949	126,798	295,151	151,000	446,151
1892	548,396	124,454	212,942	181,000	423,942
1893	556,883	157,371	234,512	165,000	399,512
Totaux	2,776,631	771,447	1,302,184	703,000	2,035,184

Ces phosphates de la Caroline ont la propriété recherchée de donner un très bon rendement en superphosphates, sans qu'il soit nécessaire de les mélanger à d'autres qualités, ce qui n'est pas le cas, comme on le sait, de la plupart des autres phosphates.

La France n'a importé jusqu'à présent que des quantités assez faibles de phosphates de la Floride, du moins à l'état naturel. On sait qu'envisagé dans son ensemble, notre commerce de phosphate avec les pays étrangers se résume comme suit :

Nous exportons beaucoup plus de phosphates naturels que nous n'en importons.

Nous importons, au contraire, beaucoup plus de superphosphates que nous n'en exportons, laissant ainsi à nos voisins le bénéfice du fabricant de phosphates, celui de l'importateur, etc.

Cette situation, qui va d'ailleurs en s'améliorant depuis quelques années, tient à des causes multiples dont l'examen sortirait du cadre de cette communication. Disons cependant, en ce qui concerne l'importation des phosphates naturels, que la loi sur la

prime à la marine marchande peut avoir une influence des plus favorables à cette importation.

Je donnerai d'ailleurs plus loin les statistiques du commerce des phosphates dans ces dernières années, qui font ressortir clairement cette situation.

II. Tunisie et Algérie. — Les phosphates de cette région étaient connus géologiquement depuis déjà bien des années. Mais ce n'est qu'après la reconnaissance exécutée par M. Thomas en 1885 et 1886 que, dans une communication faite par ce distingué géologue au Congrès de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, à Nancy, on a commencé à se rendre compte de l'importance industrielle considérable de ces phosphates.

Depuis cette époque, les recherches se sont poursuivies et se poursuivent, en ce moment même, avec activité. Elles ont conduit aux conclusions suivantes :

Le niveau phosphaté se trouve à la base de l'éocène. Il existe aussi des phosphates dans le crétacé supérieur, mais ils paraissent, du moins jusqu'à présent, ne constituer que des enrichissements locaux de phosphate concrétionné provenant de l'éocène, par un phénomène de décomposition et de transport postérieur.

Le véritable niveau éocène est constitué par des bancs de craie phosphatée atteignant, dans certaines régions, une teneur de 62 à 65 0/0 de phosphate tribasique. A cette richesse et malgré les difficultés de transport inhérentes à toutes les exploitations similaires débutant dans un pays presque dépourvu de voies de communication, ces phosphates sont exploitables, aux cours actuels, avec un profit très convenable.

Les premiers phosphates riches signalés par M. Thomas s'étendent sur une longueur de 60 kilomètres environ à l'ouest de Gafsa, dans le sud de la Régence. Leur distance du point d'embarquement (Sfax) est de 250 kilomètres environ, sans chemin de fer.

Heureusement que depuis lors on a reconnu ce même niveau phosphaté en un grand nombre de points, mieux situés au point de vue des transports.

On a notamment commencé des exploitations importantes aux environs de Tebessa. Une voie ferrée aboutissant à Bône permet, grâce à des tarifs réellement très réduits consentis par la Compagnie Bône-Guelma, pour ces matières, d'arriver à la mer à un prix de revient très réduit, ne dépassant pas 16 à 18 francs par tonne pour une teneur de 62 à 65 0/0.

L'abattage est très facile. Quant à la qualité, elle est aussi très satisfaisante. Ces phosphates se présentent à l'état friable et pres-

que pulvérulent, avec une teneur très faible en fer et en alumine. Ils se prêtent donc très aisément à la fabrication des superphosphates.

Indépendamment des gisements de Gafsa, de Nasser-Allah, de Sidi-Ayet, etc., dans la Régence, de Tebessa et de Soukahras, sur la frontière, on commence à trouver le niveau des phosphates éocènes dans toute l'Algérie et jusque dans la province d'Oran. Il va sans dire que tous les points ne sont pas également riches, étant donné surtout que les prix actuels de vente et les difficultés de transport font considérer comme sans valeur industrielle, dans la plupart des cas, les phosphates d'une teneur inférieure à 60 0/0 de tribasique. Il est néanmoins hors de doute que nous avons à nos portes, dans nos possessions françaises du nord de l'Afrique, des ressources très considérables d'un phosphate de qualité excellente et d'une exploitation facile. Dans ces conditions, leur venue sur le marché n'est qu'une question de temps et de création de voies ferrées.

J'attire de nouveau l'attention sur ce fait, que ces phosphates algériens sont exportés, pour la majeure partie, non pas en France, mais à l'étranger, comme le montre le tableau suivant qui donne la destination des phosphates exportés par le port de Bône pendant l'année 1894 et le premier trimestre de 1895.

	EXPORTATION PAR NAVIRES.			PAYS DESTINATAIRES.				
	Français.	Étrangers.	Total.	Angleterre.	Italie.	Autriche.	France.	Autres pays.
1894.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.
Janvier	»	1,200	1,200	1,200	»	»	»	»
Février	»	1,300	1,300	300	300	»	»	700
Mars	100	1,110	1,210	»	»	210	100	900
Avril	»	1,000	1,000	1,000	»	»	»	»
Mai	»	2,400	2,400	500	260	840	»	800
Juin	»	5,543	5,540	4,320	615	»	»	608
Juillet	600	4,985	5,585	1,200	2,585	»	600	1,200
Août	»	5,285	5,285	2,200	1,310	1,655	»	120
Septembre	»	4,075	4,075	3,195	360	520	»	»
Octobre	935	6,175	6,110	4,670	905	»	935	600
Novembre	610	6,045	6,655	2,980	1,665	»	610	1,400
Décembre	900	5,920	6,820	2,970	450	1,400	900	1,100
Total pour 1894	3,145	46,448	49,593	25,915	8,480	5,325	3,145	6,728
1895.								
Janvier	1,710	620	2,330	»	150	470	1,710	»
Février	1,540	4,230	5,770	3,600	330	»	1,540	300
Mars (jusqu'au 23)	2,395	2,340	4,735	»	1,940	»	2,395	400
Total pour le 1er trimestre jusqu'au 23 mars	5,645	7,190	12,835	3,600	2,420	470	5,645	700

Stock à quai, à Bône, le 23 mars 1895, 6,800 tonnes.

Je n'insisterai pas, après être entré dans quelques détails sur la production de la Floride et de l'Algérie-Tunisie, sur celle des régions de la France qui produisent des phosphates ou des craies phosphatées. La situation ne s'est d'ailleurs modifiée que par l'épuisement, graduel mais inévitable, des poches de sables phosphatés riches de la Somme et de l'Oise et, dans un autre sens, par les progrès réalisés dans l'enrichissement des craies phosphatées qui forment les vastes gisements de Hardivilliers, de Ciply et d'autres similaires en France et en Belgique. De nombreuses publications ont donné et donnent encore chaque jour des détails circonstanciés sur ces gisements. Je renvoie notamment les personnes que ces questions intéressent, au complément de la Statistique minérale publiée en 1887 par le ministère des Travaux publics (Imprimerie nationale) où elles trouveront une étude complète sur le sujet.

Scories phosphatées. — Ces matières proviennent, comme vous le savez, de l'opération de déphosphoration dans une cornue munie d'un garnissage basique, de fontes phosphoreuses obtenues elles-mêmes par la fusion au haut fourneau de minerais phosphoreux de fer, précédemment délaissés à cause justement de cette impureté, fatale à la qualité des fers et aciers obtenus avec ces fontes dans les anciens procédés d'affinage.

Cette découverte est due à M. Thomas Gilchrist, qui prit son premier brevet le 15 mars 1879.

Dès cette même année, les usines allemandes de Heerde et les aciéries du Rhin en faisaient l'application en grand. En France, les usines du Creusot ont commencé en 1880 à faire de la déphosphoration. Les aciéries de l'Est, les usines de Longwy et les hauts fourneaux de Denain appliquent actuellement, sur des échelles variables comme importance, le procédé Thomas Gilchrist.

Pour donner une idée du développement pris par cette méthode, je donnerai quelques chiffres :

NOM DES PAYS producteurs d'acier basique.	USINES de déphosphoration en activité en 1892.	TONNAGE ANNUEL PRODUIT (en milliers de tonnes d'acier).				
		1889.	1890.	1891.	1892.	1893.
Allemagne.........	18	1,350	1,493	1,806	2,015	2,382
Angleterre.........	15	493	503	442	413	383
France............	4	222	240	259	292	368
Autriche...........	4	175	202	224	292	320
Autres pays........	4	155	163	190	209	261
Totaux........	45	2,274	2,603	2,923	3,254	3,696

Comme on peut compter en moyenne sur 300 kilogrammes de scorie phosphatée par tonne d'acier basique, on voit que la production actuelle du monde entier correspond à plus de 900,000 tonnes de scories utilisables chaque année pour l'agriculture. Pour la France en particulier, le nombre de tonnes de scories basiques que l'industrie métallurgique déverse annuellement, est au minimum de 60 à 70,000 tonnes.

Ces scories tiennent en moyenne de 15 à 18 0/0 d'acide phosphorique combiné aux bases, sous forme de tétraphosphate. Dans cet état cet acide est insoluble dans l'eau et insoluble en majeure partie dans le citrate ammoniacal, ce qui n'empêche pas l'action très manifeste de ces scories sur la végétation, pourvu qu'elles aient été préalablement réduites à un degré de finesse convenable.

Ce résultat a porté une atteinte sensible à la croyance qui régit encore le marché des phosphates et des superphosphates, d'après laquelle le phosphate soluble dans le citrate doit seul être considéré comme assimilable et doit, par conséquent, être seul payé par le consommateur. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet, encore controversé d'ailleurs, mais que je considère comme étant de la plus haute importance, tant pour l'agriculteur, c'est-à-dire le consommateur, que pour le producteur exploitant du phosphate naturel, ou maître de forges appliquant le procédé basique.

Après avoir passé en revue les principales contrées productrices de phosphates, examinons quelle est la consommation actuelle de cette matière première, dans les principaux pays entrés dans la voie des engrais chimiques, et notamment en France.

En ce qui concerne les scories phosphatées, le tableau de production des aciers basiques donne d'une manière assez approchée, en multipliant par le coefficient 0,30, la consommation de scories des divers pays énoncés dans ce tableau. La scorie phosphatée

est une matière bon marché qui se consomme en général dans un rayon peu éloigné de son centre de production. Au delà d'une certaine distance, étant données surtout les préférences ancrées en faveur du phosphate soluble au citrate, les scories sont primées par le superphosphate.

En France, d'après les estimations de M. Lindet, la consommation, en 1893, de phosphate évaluée en moyenne à la teneur de 50 0/0 de tribasique, aurait été de :

	Tonnes.
Phosphorite du Lot	10,000
Nodules (Ardennes, Pas-de-Calais et centre)	100,000
Sable phosphaté (Somme, Pas-de-Calais, Aisne)	350,000
Craie phosphatée	40,000
Total des phosphates extraits	500,000
A déduire :	
Excédent des phosphates naturels exportés sur ceux importés	40,000
Phosphates consommés en France	460,000

Ce chiffre me paraît faible. Il ne tient d'ailleurs compte ni des excédents de superphosphate importés (voir tableau ci-dessous) excédents qui sont heureusement en décroissance, mais qui sont notables encore, ni des scories basiques de Longwy et du Creusot.

Je rappelle que M. Joulie, dans un rapport présenté à la Société des Agriculteurs de France, a estimé à 500,000 tonnes la consommation en phosphate à 50 0/0 de l'agriculture française.

On voit, somme toute, que les appréciations sont relativement concordantes.

On est moins d'accord sur les quantités d'acide phosphorique prélevées chaque année par les récoltes, par le bétail et par les décès humains et non restituées par les fumures et par les résidus. D'après M. Lindet, qui a fait sur ce sujet diverses communications que vous connaissez tous, *la moitié* seulement de l'acide phosphorique ayant passé par le corps humain, serait évacuée à la mer et perdue pour le sol. Sa conclusion tendrait à prouver que la perte annuelle du sol français en acide phosphorique, ne serait que de 10,000 tonnes, tandis que les 500,000 tonnes de phosphate, actuellement répandues chaque année, représentent 110,000 tonnes d'acide, sans compter les scories et les excédents d'importation de superphosphates. A ce compte, le déficit en phosphore du sol français, dont se plaignent tous les agronomes sans distinction d'école, serait vite nivelé et les producteurs de phosphate n'auraient devant

eux qu'un temps fort court pour voir la demande s'arrêter, ou tout au moins se restreindre à des proportions minimes.

Wyatt, par contre, estime que *le quart* seulement de la quantité d'acide phosphorique enlevée au sol par les récoltes, lui est restituée par les fumures et que ces dernières sont composées par moitié d'acide phosphorique emprunté aux engrais chimiques. Nous continuerions, d'après lui, à nous endetter rapidement en phosphore. Il est vrai que la balance de F. Wyatt comprend tous les pays producteurs sans exception et que seuls les *vieux pays* ont recours aux engrais chimiques, bien que, comme nous l'avons vu plus haut, le Nouveau Monde entre aussi dans cette voie depuis quelque temps.

Voici d'après M. Girard, les consommations actuelles (toujours évaluées en phosphate à 50 0/0), pour raisonner sur des chiffres comparables, des principaux pays d'Europe :

	Tonnes.
Angleterre	800,000
Allemagne	800,000
France	500,000
Autriche	150,000
Belgique	80,000
Italie, Espagne	80,000
Autres pays	90,000
	2,500,000

Sans prendre parti entre des opinions aussi extrêmes que celles que je viens d'exposer, je crois pouvoir dire que de longtemps encore, le problème, si difficile et si ardu, de la restitution au sol des éléments que la consommation lui retire sera résolu, comme il l'est maintenant, par l'évacuation par les fleuves et par conséquent la perte des principes fertilisants des matières usées. Il est même permis de douter, en particulier pour l'acide phosphorique, qu'on puisse jamais le récupérer plus économiquement dans ces matières, que de l'extraire purement et simplement des gisements naturels où nous le trouvons concentré sous une forme plus maniable. Je crois avoir montré d'ailleurs que ces gisements sont suffisamment riches et suffisamment développés pour faire face à tous les besoins de l'agriculture.

Voici le tableau du mouvement des phosphates naturels et des superphosphates en France pendant ces cinq dernières années :

ANNÉE.	PHOSPHATES NATURELS.			SUPERPHOSPHATES.		
	Importations.	Exportations.	Excédent. — Exportations sur importations.	Importations.	Exportations.	Excédent. — Importations sur exportations.
	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.	tonnes.
1890	21,457	122,007	100,550	99,416	27,327	72,119
1891	17,644	91,821	74,177	98,521	36,068	62,453
1892	40,910	83,885	42,975	97,723	43,307	54,416
1893	87,022	100,034	13,012	97,983	25,667	72,316
1894	86,776	105,380	18,604	98,629	35,000	63,629

Les prix de vente des phosphates naturels et des superphosphates ont été très fortement influencés par les découvertes successives des gisements de l'Oise et de la Somme avant 1890, puis de la Floride après cette date et enfin de la Tunisie-Algérie après 1894. On pratique maintenant pour les phosphates naturels les prix de 14 francs la tonne pour les 40/45, de 36 à 40 francs pour les 60/65 qui sont les plus bas connus.

Je ne pense pas qu'il y ait lieu d'espérer, pour les consommateurs, de craindre, pour les producteurs, une nouvelle baisse sur les prix actuels. Sans entrer dans le détail des prix de revient, ce qui m'entraînerait trop loin, je puis dire qu'en général, les prix de vente actuels ne sont pas rémunérateurs pour la majeure partie des exploitations de phosphate. Il faut donc souhaiter, dans l'intérêt bien entendu de tous les intéressés que les prix se relèvent à un taux normal qui permette à tout le monde de vivre.

Les prix actuellement pratiqués sont d'ailleurs altérés par la spéculation d'une part qui opère, principalement en Angleterre, en vendant à découvert, et d'autre part par les exploitants pressés de vendre et à court de capitaux, notamment en Floride, qui envoient des chargements en consignation, ce qui amène des exécutions qui écrasent les cours. Ces phénomènes, qui se produisent invariablement lorsqu'une marchandise quelle qu'elle soit tombe à des cours voisins ou inférieurs à son prix de revient, n'ont qu'un temps et ne doivent pas servir de base à des appréciations d'ensemble.

Il ne faut pas perdre de vue que le commerce des phosphates est d'un genre tout spécial et qu'il serait tout à fait erroné de l'assimiler au commerce des autres produits miniers, des métaux et

minerais par exemple. Le phosphate est un article dont la demande va rapidement en croissant. Il n'y a pas de stock flottant important qui puisse alourdir les cours, enfin, une fois employé, il ne revient plus sur le marché, à l'inverse des métaux qui y réapparaissent dès qu'une hausse rapide se produit. Ces conditions concourent à rendre le marché des phosphates très mobile, tant en hausse qu'en baisse.

J'attire, en terminant, l'attention sur le développement de la consommation des phosphates naturels finement pulvérisés comme agents fertilisants directs. Il me paraît hors de doute que l'acide phosphorique soluble du superphosphate n'est pas assimilé directement par la plante. Il passe d'abord à l'état insoluble soit comme phosphate de chaux tribasique soit même comme phosphate de fer ou d'alumine, si redouté pourtant par le fabricant de phosphate. Seulement cette précipitation laisse le phosphate dans un état d'extrême division, à côté duquel la mouture la plus fine n'est qu'une approximation grossière, et cet état est éminemment favorable à une dissolution par l'eau chargée d'acide carbonique ou d'acides organiques faibles et par suite à une assimilation rapide.

Cette théorie, soutenue avec la compétence et l'ardeur communicative que M. Grandeau sait apporter dans toutes les questions agronomiques qu'il traite, ne tend à rien moins qu'à révolutionner l'industrie des phosphates en démontrant qu'il n'est pas nécessaire, au moins dans un grand nombre de cas, de passer par l'intermédiaire coûteux du superphosphate. Je ne prétends pas prendre parti dans une question qui est toujours ouverte et sur laquelle les opinions sont encore très partagées; ce qui est certain c'est que la question de l'assimilation du phosphore par les plantes est entourée de bien des obscurités, mais quand on se reporte à peu d'années en arrière, il en était de même pour l'assimilation de l'azote. Il a fallu les découvertes et les travaux de MM. Winogradsky, Schlœsing, Muntz pour éclairer le problème d'un jour complet. Il en sera de même de la question des phosphates et sa solution sera une preuve de plus à l'appui de cette vérité, qui ne saurait être trop répétée, que les sciences d'application, comme l'agronomie, sont toujours sûres de trouver dans les principes purement scientifiques la solution des problèmes qu'elles ont à résoudre.

En ce qui concerne l'assimilation des phosphates par les végétaux, on s'en est tenu jusqu'ici à l'observation et au terme même de Th. Watt qui confirmait en 1850 l'expérience de Huxtable et Thompson sur le *pouvoir absorbant* du sol pour définir cette pro-

priété remarquable que possède la terre arable d'arrêter, au contact de la couche superficielle les trois substances les plus utiles à la végétation, l'ammoniaque, l'acide phosphorique et la potasse.

J'avoue que je rapproche involontairement dans mon esprit, ce *pouvoir absorbant* de l'*action de présence* et de la *force catalytique* de la mousse de platine qu'on a encore enseigné à ma génération. Je crois que ces termes vagues, qui ne satisfont plus les exigences de l'esprit moderne, ont fait leur temps, et j'espère que le mot *pouvoir absorbant* du sol pourra être remplacé par une explication nette, le jour où la réaction des matières humiques sur les sels, solubles et insolubles, contenus dans le sol, aura été classée dans les phénomènes chimiques proprement dits. On aura ainsi fait rentrer dans le domaine des lois générales de la chimie, des phénomènes dont la complexité est due principalement à l'ignorance où nous sommes de leur cause.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur les propriétés du silicium amorphe; VIGOUROUX (*C. R.*, t. **120**, p. 307). — L'auteur a indiqué, dans un autre mémoire, comment il est arrivé à obtenir du silicium amorphe pur. Il décrit maintenant ses propriétés.

Propriétés physiques. — C'est une poudre ténue, de couleur marron, s'attachant à toute substance humide ou rugueuse. Il absorbe facilement les gaz et la vapeur d'eau au point qu'il faut le chauffer jusqu'au voisinage du rouge pour l'en débarrasser. Densité moyenne à 15° : 2,35. On a pu le fondre et le volatiliser très facilement au four électrique. Il est soluble dans un grand nombre de métaux en fusion.

Propriétés chimiques. — La chaleur ne paraît pas le modifier. On a pu le chauffer longtemps à des températures élevées sans que ses propriétés fussent changées, ce qui tient à la forte chaleur dégagée au moment de sa préparation. L'hydrogène n'a pas d'action. Le fluor l'attaque dès la température ordinaire.

Le silicium s'enflamme vers 450° dans le chlore, vers 500° dans le brome; dans l'iode, il n'y a ni incandescence ni attaque apparente.

Dans l'oxygène de l'air, il y a oxydation superficielle et sans incandescence ; dans l'oxygène pur, il y a combustion vive vers 400° ; la chaleur est telle que la silice formée est fondue.

Dans le soufre, l'incandescence a lieu vers 600°. L'azote n'agit pas au-dessous de 1000° ; à une température supérieure, il attaque le silicium et donne un azoture amorphe. Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, chauffés avec lui, distillent, mais ne l'attaquent pas. Le carbone et le bore n'agissent qu'au four électrique. Quant aux métaux, ils ne paraissent pas se combiner au silicium aux températures dont on dispose généralement dans les laboratoires. Il n'y a guère que le magnésium qui, au rouge, donne un siliciure en produisant une vive incandescence.

Les hydracides gazeux secs l'attaquent lentement vers le rouge sombre. L'hydrogène sulfuré, chauffé graduellement jusqu'à sa température de dissociation, n'a pas agi sur le silicium. Quant à l'ammoniaque, elle est décomposée au rouge cerise ; tandis que l'hydrogène se dégage, l'azote se fixe sur le silicium pour donner un azoture.

L'eau en vapeur est décomposée vers la même température ; il se forme de la silice et de l'hydrogène qui se dégage. La décomposition est continue, mais lente. L'anhydride sulfureux passant sur le silicium, chauffé au voisinage de 1000°, n'est pas réduit. L'oxyde azoteux et l'oxyde azotique agissent lentement vers 800° ; il y a fixation d'azote et d'oxygène. Si l'attaque est brusque, il y a incandescence. L'anhydride phosphorique est réduit, avant le rouge, avec incandescence ; il en est de même des composés oxygénés de l'arsenic et de l'antimoine. Entre 800° et 1000°, l'anhydride carbonique est amené à l'état d'oxyde de carbone. Quant à ce dernier, il n'est pas attaqué même à 1200°. Aucun acide dissous ou liquide, agissant isolément, n'attaque le silicium, ni l'acide azotique fumant porté à l'ébullition, ni l'acide sulfurique concentré et bouillant, *ni l'acide fluorhydrique concentré chauffé à 100° avec lui.* L'action combinée de deux acides, ou d'un acide et d'un autre corps, est souvent efficace. Ainsi, l'eau régale à 100° agit à la longue et finit par le transformer en silice anhydre. Un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique l'attaque dès la température ordinaire avec dégagement de vapeurs rutilantes et de fluorure de silicium. L'acide fluorhydrique mélangé soit au nitrate, soit au chlorate de potassium, agit avec violence ; il en est de même de l'acide azotique ordinaire, mélangé au fluorure de potassium.

Le fluorure d'argent est décomposé avec incandescence bien

avant le rouge; il se forme du fluorure de silicium, et l'argent, mis en liberté, se retrouve en petits grains fondus. Il en est de même des fluorures de zinc, de plomb, etc.

La plupart des oxydes sont réduits, un grand nombre avec incandescence, dans des tubes de verre au bec de Bunsen; tels sont, par exemple, les oxydes de mercure, de cuivre, de plomb, de bismuth, d'étain, de fer, de manganèse, etc. Les hydrates alcalins et alcalino-terreux sont attaqués avec énergie.

Le fluorhydrate de fluorure de potassium s'empare du silicium et dégage de l'hydrogène. Le sulfate de plomb, le phosphate de calcium sont réduits. On peut projeter le silicium sur le chlorate de potassium en décomposition sans qu'il y ait incandescence, mais cette dernière se produit si l'on chauffe brusquement les deux corps mélangés intimement. L'azotate de potassium ne l'attaque qu'à sa température de décomposition; les carbonates alcalins, en fusion ou en solution, le transforment en silice. Certains oxydants, tels que le bichromate de potassium, le chromate de plomb, sont décomposés avec explosion et incandescence avant le rouge. Le mélange d'acide azotique fumant et de chlorate de potassium n'a pas d'action sensible.

Le silicium amorphe obtenu en réduisant la silice par le magnésium ne correspond ni à la variété amorphe α, ni à la variété amorphe β de Berzélius. Il paraît, au contraire, se rapprocher du silicium cristallisé. Cependant, jusqu'ici ce dernier a été regardé comme incombustible dans l'oxygène. Mais cette différence n'est qu'apparente. Si on élève brusquement la température, le silicium cristallisé s'enflamme vers 400° dans l'oxygène et brûle avec un éclat éblouissant, et la combustion est complète s'il est suffisamment pulvérisé. P. ADAM.

Sur quelques combinaisons de l'iodure de plomb avec d'autres iodures métalliques ou organiques; A. MOSNIER (*C. R.*, t. **120**, p. 444). — On n'a décrit encore que fort peu de combinaisons de l'iodure de plomb avec d'autres iodures.

L'auteur en a obtenu un certain nombre, toujours en partant d'iodure de plomb pur préparé par lui-même.

Iodure double de plomb et d'ammonium. — Le composé obtenu en dissolvant de l'iodure de plomb dans une dissolution bouillante d'iodure d'ammonium diffère de celui obtenu par M. Ditte il y a quinze ans.

Cette solution abandonne à chaud de très beaux cristaux d'iodure double, répondant à la formule

$$3PbI^2, 4AzH^4I, 6H^2O.$$

analogue au composé $3PbI^2.4KI.6H^2O$ de M. Berthelot.

Iodures doubles de plomb et d'iodures organiques. — Avec les iodures de tétraméthylammonium, de tétraéthylammonium, de phénylammonium, l'iodure de plomb donne, dans des conditions spéciales, les iodures doubles

$$3PbI^2, 4(CH^3)^4AzI,$$
$$3PbI^2, 4(C^2H^5)^4AzI,$$
$$3PbI^2, 4(C^6H^5)^4AzI.$$

corps ayant une composition analogue à celle du corps précédent, moins l'eau.

Iodures doubles de plomb et de sodium. — L'iodure de plomb semble former avec l'iodure de sodium plusieurs iodures doubles.

Poggiale en signale un, répondant à la formule

$$4NaI, PbI^2.$$

M. Ditte (*C. R.*, t. **92**, p. 1341) en indique un, formé à équivalents égaux.

Les hydrates de ce même corps s'obtiennent de la façon suivante :

En ajoutant de l'iodure de plomb à une solution concentrée et bouillante d'iodure de sodium, jusqu'à ce que l'iodure de plomb cesse de se dissoudre, on obtient, à chaud, des cristaux d'iodure double répondant à la formule

$$2NaIPbI^2, 4H^2O,$$

analogue à celle de l'iodure double de plomb et de potassium

$$2KIPbI^2, 4H^2O,$$

obtenu par M. Ditte (*C. R.*, t. **92**).

Les eaux-mères de cet hydrate abandonnent, à froid, des cristaux transparents, de teinte jaune citron, répondant à la composition

$$2NaIPbI^2, 6H^2O.$$

Iodure double de plomb et de lithium. — On obtient, en opérant comme précédemment, des cristaux jaunes

$$2LiI, PbI^2, 4H^2O.$$

Iodures doubles de plomb et des métaux alcalino-terreux. — On obtient des corps de formule générale

$$2PbI^2MI^2, 7H^2O.$$

P. ADAM.

Sur l'analyse du silicium ; VIGOUROUX (*C. R.*, t. **120**, p. 554). — On opère sur 2 décigrammes environ de silicium qu'on chauffe quelques minutes jusqu'au voisinage du rouge, car il importe d'opérer sur une poudre bien sèche.

1° Dosage de la silice : *Attaque par le chlore.* — On fait passer un courant de chlore bien sec dans un tube en verre de Bohême, sur le silicium placé dans une nacelle tarée. Lorsque l'appareil, bien sec lui aussi, est plein de ce gaz, on chauffe progressivement. Vers 450°, le silicium prend feu et se volatilise à l'état de chlorure, mais il faut chauffer plus fortement afin d'attaquer les siliciures. L'action terminée, on laisse refroidir dans le chlore, puis on déplace ce dernier gaz par un courant d'hydrogène, à chaud, qu'on laisse dégager ensuite jusqu'à complet refroidissement. On place la nacelle dans le dessiccateur et l'on pèse à nouveau. On a la silice.

2° Dosage du silicium : *Attaque par les carbonates alcalins en solution.* — Un poids donné de poudre fine est soumis à l'action prolongée d'une solution de carbonate de potassium, dans un petit ballon à fond plat, d'environ 100 centimètres cubes, chauffé sur un bain de sable. Le silicium et la silice sont transformés en silicate alcalin soluble. On jette sur un filtre taré et l'on détermine ainsi le poids des *matières étrangères moins la silice.* Quant à la partie dissoute, on la traite par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, puis on la chauffe d'abord au bain-marie jusqu'à dessiccation complète, ensuite vers 250°, afin d'insolubiliser complètement la silice, ce qui est assez difficile. On reprend par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre : la silice reste. On calcine, on pèse. Du poids de silice obtenu, dont on retranche celui fourni par l'attaque au chlore, on déduit la proportion de silicium libre.

3° Dosage des métaux : *Attaque par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique.* — Dans une capsule de platine, on place un poids donné de silicium sur lequel on verse de l'acide azotique et de l'acide fluorhydrique bien exempts de chlore. Ensuite, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré. Ce dernier élève graduellement la température et finit par amorcer la réaction qui se traduit par la formation de fluorure de silicium qui se dégage et de fluorures métalliques qui restent dans le liquide.

En évaporant au bain de sable, les métaux se retrouvent à l'état de sulfates. On les dose par les méthodes connues.

Cette méthode, très exacte, a permis de constater que le silicium préparé par le procédé de Berzélius est fort impur et ne renferme que 25 à 50 0/0 de silicium vrai.

Lorsqu'on fait agir le potassium sur le fluosilicate, il se produit une série de réactions analogues à celles indiquées par M. Moissan dans la préparation du bore par les métaux alcalins. Une grande partie du silicium naissant se combine au potassium en excès et au fer dans lequel on opère. Lorsqu'on traite ensuite par l'eau le produit de la réaction, tandis qu'une nouvelle quantité de silicium disparait et se transforme en silice, à la faveur du métal alcalin qui n'a pas réagi, les matières étrangères insolubles viennent augmenter la proportion des impuretés (silice, siliciures d'hydrogène, de potassium, de fer, etc.). C'est à leur présence que le silicium α doit son activité, sa solubilité dans l'acide fluorhydrique, par exemple. Quant au silicium β, obtenu en chauffant fortement la variété α, il est facile de comprendre que, pendant la calcination, le silicium libre disparaissant de plus en plus, grâce à la présence des matières métalliques, on n'obtienne finalement qu'un corps différant du tout au tout des variétés préparées à haute température. Enfin le fluosilicate, qui est précieux dans la préparation du silicium cristallisé, convient peut-être moins bien quand il s'agit d'obtenir le silicium amorphe. Par suite de son énergie chimique, il attaque les parois des récipients et, comme il est fluide, les matières dissoutes se diffusent constamment dans le liquide et viennent augmenter d'autant les impuretés. Aussi semble-t-il préférable d'employer, dans la préparation du silicium amorphe, des poudres infusibles et inertes, comme la silice et la magnésie. P. ADAM.

Sur le dosage des composés tanniques; Aimé GIRARD (*C. R.*, t. **120**, p. 338). — Le procédé recommandé par l'auteur en 1882 (2e série, t. **39**, p. 550) ayant donné quelques insuccès à certains chimistes, insuccès dus à l'impureté des boyaux employés pour absorber les matières tannantes, il indique en détail le mode de préparation de ces boyaux.

Dans l'industrie des cordes harmoniques, les boyaux de mouton sont d'abord très soigneusement râclés au dé, pour en détacher d'un côté la membrane séreuse ou péritonéale, d'un autre la membrane muqueuse, de façon à mettre à vif la membrane ou tunique médiane, exclusivement faite de fibres musculaires accolées. Immergée ensuite dans une solution potassique, traitée quelquefois

par différents réactifs, la membrane, purifiée mécaniquement comme il vient d'être dit, est, dans ces conditions, dégraissée aussi complètement que possible. En même temps, elle acquiert des propriétés adhésives telles que, tordue avec deux ou trois membranes semblables sur un métier, filée, c'est l'expression technique, elle se dessèche sous la forme d'un toron solide qui constitue la corde harmonique.

Mais malgré tous ces soins, sur lesquels d'ailleurs on ne peut toujours compter, les boyaux donnés par l'industrie contiennent encore des matières grasses et des sels, ne seraient-ce que ceux provenant de la macération dans un bain alcalin.

Aussi convient-il, pour s'en servir dans l'analyse, de leur faire subir au laboratoire une purification finale.

Ces boyaux, il sera inutile qu'ils aient été tordus en forme de cordes harmoniques. Séchés simplement et individuellement sur le métier, passés, comme de coutume, à l'acide sulfureux qui en assurera la conservation, ils suffiront largement pour le dosage des composés tanniques.

Recoupés alors sous forme de fils de $0^{m},15$ de longueur environ, réunis en petits bottillons, ils seront, à froid, et par simple macération, soumis à l'action du benzène cristallisable trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le benzène n'enlève plus de matières grasses. Les fils ainsi dégraissés seront exposés à l'air libre, à froid, et quand, dans ces conditions, ils auront abandonné le benzène dont ils étaient imprégnés, on fera trois ou quatre lavages à l'eau distillée froide.

Sortis enfin de l'eau, gonflés par celle-ci, les fils, ainsi débarrassés de tout sel soluble, seront, en les déplaçant de temps en temps pour éviter qu'ils ne collent les uns aux autres, séchés à l'air libre et à froid.

Ainsi purifiés, les fils constitués par la tunique musculaire du boyau de mouton sont prêts à être employes au dosage des composés tanniques. Toutes les causes d'erreur sont alors écartées, et aucun des accidents qu'ont éprouvés quelques chimistes dans ces dernières années n'est à craindre. P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Blanchiment et apprêts. Teinture et impression. Matières colorantes; par **MM. Ch-Er. GUIGNET, F. DOMMER** et **E. GRANDMOUGIN** (1 vol., Gauthiers-Villars, 1895).

Il nous est impossible de donner, dans l'espace restreint dont nous disposons, la description détaillée des matières traitées dans cet important ouvrage technique. Les chapitres concernant les divers traitements de la fibre : lavage, rouissage, cardage ; ceux qui traitent des apprêts, du foulonnage, etc. ; la description des machines à lainer, à tondre, à décatir, ne se rapportant pas à la chimie, nous ne pouvons que les indiquer comme étant de nature à intéresser le chimiste, peu familiarisé avec ces opérations nombreuses et compliquées.

D'autres manipulations, dans lesquelles la chimie joue un rôle important, nous intéressent plus directement : ce sont celles du blanchiment, de la teinture et de l'impression ; nous y trouvons la description bien détaillée, accompagnée de nombreuses figures, des machines les plus nouvelles employées par l'industriel.

Enfin la partie concernant plus spécialement la chimie a surtout attiré notre attention. La théorie de la teinture, indiquée dans un petit nombre de pages, comprend tout ce qu'on sait actuellement sur ce sujet encore peu élucidé. Les matières colorantes naturelles et artificielles occupent une place assez restreinte ; cependant il faut louer sans réserve les auteurs d'avoir indiqué toutes les couleurs d'un emploi réellement technique, d'avoir insisté sur les colorants grand teint et d'avoir éliminé les très nombreux colorants tombés entièrement en désuétude et qui auraient encombré l'ouvrage sans aucun profit pour les praticiens. Nous trouvons, de plus, à la fin du volume, des échantillons d'impressions sur coton, laine et soie, dont on a trouvé, dans le corps de l'ouvrage, le mode de fabrication.

En résumé, nous ne saurions trop recommander ce livre intéressant aux chimistes qui veulent se faire une idée exacte des nombreuses opérations que l'on fait subir aux fibres textiles teintes.

V. AUGER.

Le sucre et l'industrie sucrière, par **Paul HORSIN-DÉON**, ingénieur-chimiste. 1 vol. in-18 jésus de 495 pages, avec 83 figures, cartonné (*Encyclopédie de chimie industrielle*).

L'industrie sucrière est une des plus compliquées que l'on puisse étudier, car elle s'étend sur les questions agricoles, chimiques, mécaniques, économiques et commerciales, et pour la bien connaître, il faut étudier toutes les sciences à la fois.

La fabrication du sucre, telle qu'elle se pratique aujourd'hui ne remonte pas à trente ans. Et cependant elle est devenue une des plus importantes du monde entier.

La fabrication du sucre en France représente actuellement 245 millions, tandis que la houille ne produit que 240 millions et le fer 224.

Ce livre passe en revue tout le travail de la sucrerie, tant au point de vue pratique de l'usine, qu'au point de vue purement chimique du laboratoire.

Le livre de M. Horsin-Déon est un exposé succinct, mais complet, au courant des plus récents perfectionnements de l'industrie sucrière.

Voici le titre des différents chapitres :

La betterave et sa culture. — Travail de la betterave et extraction du jus par pression et diffusion, travail du jus, des écumes et des jus troubles, filtration, évaporation, cuite. — Appareils d'évaporation à effets multiples. — Turbinage. — Extraction du sucre de la mélasse. — Analyses. — Sucre de canne ou saccharose. — Glucose, lévulose et sucre interverti. — Analyse de la betterave, des jus, des écumes, des sucres, des mélasses, etc. — Le sucre de canne, culture et fabrication. — Raffinage des sucres.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 MAI 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre non résident :

M. Léon DESFORGES, pharmacien de 1re classe, à Méru (Oise), présenté par MM. LEIDIÉ et DESGREZ.

M. TANRET a cherché si les sucres dont la solution aqueuse arrive à un pouvoir rotatoire final différent du pouvoir initial, ne présenteraient pas les mêmes modifications que le glucose. Avec le sucre de lait, il a obtenu cristallisées les modifications β ($a_D + 55°$) et γ ($a_D + 34°$), différentes de celles qu'on a déjà signalées et qui ne sont que des mélanges des précédentes. Le galactose, l'isodulcite, l'arabinose, le xylose et le maltose ne lui ont encore donné que la modification β, c'est-à-dire le sucre qui provient de la transformation dans l'eau du sucre primitif α. L'isodulcite α fond vers 110°, tandis que le point de fusion de l'isodulcite β est vers 93°.

La question de la multirotation des sucres est donc définitivement tranchée. Si le pouvoir rotatoire du glucose ou du galactose en solution aqueuse tombe de $a_D + 106°$ à $a_D + 52°,5$ et de $a_D + 119°$ à $a_D + 82°,5$, c'est qu'il s'est formé un nouveau glucose et un nouveau galactose qu'on peut obtenir *cristallisés* et qui possèdent le dernier pouvoir rotatoire.

M. BÉHAL dit que M. Tiemann a publié dans le dernier numéro des *Berichte* une note sur le camphre dans laquelle il vérifie en gros les résultats obtenus par M. Béhal dans la série campholénique.

M. Tiemann a de plus préparé, par l'action de l'acide sulfurique sur le nitrile actif, un corps qu'il désigne sous le nom d'isoamidocamphre, possédant une fonction amine primaire et se transformant, sous l'influence des acides, en amide inactive fusible à 86°. M. Béhal a depuis longtemps observé la formation de ce corps dans l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide iodhydrique sur l'amide active fusible à 130°,5 ; il présente des cristaux d'iodhydrate

de cette base déposés de la solution benzénique qui a servi à préparer la lactone active décrite par lui dans une communication antérieure; il ne s'est pas occupé de cette base parce qu'elle se forme en petite quantité dans la réaction mentionnée et, de plus, qu'elle n'intéresse pas la constitution du camphre, but qu'il poursuit.

M. Béhal observe quelques divergences de détail entre les faits qu'il a trouvés et ceux annoncés par M. Tiemann. Ainsi M. Tiemann dit que l'acide chlorhydrique est sans action sur la camphoroxime. Or, c'est précisément le procédé employé par M. Béhal pour la préparation du nitrile de la série inactive.

D'autre part, d'après M. Tiemann, le sodium n'a pas d'action sur la décomposition de l'acide campholénique. M. Béhal montre expérimentalement à la Société que l'acide campholénique inactit distille à l'état de pureté, sans décomposition notable, mais que ce même acide donne immédiatement, en présence d'une trace de sodium à l'ébullition, du campholène reconnaissable à son odeur d'essence de térébenthine et à son insolubilité dans les alcalis. M. Tiemann attribue cette décomposition à la présence de lactone campholénique dans l'acide employé, mais les lactones pures sont aussi stables que les acides purs; de plus, le rendement en campholène atteint 90 0/0 du rendement théorique.

M. Tiemann ajoute que M. Béhal a décrit une lactone impure renfermant probablement de la campholénamide. Le procédé de préparation de ce corps n'admet pas, du reste, une telle impureté. M. Tiemann a confondu les deux lactones inactive et active. M. Béhal a décrit le premier de ces corps, obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide inactif; quant au second, on l'obtient par l'action de l'acide iodhydrique sur l'amide active, fusible à 130°,5. Il termine en disant que son but est d'arriver à la constitution du camphre en partant de la série campholénique. Sa priorité est nettement établie, car il a communiqué depuis plus de six mois aux Comptes Rendus les premiers résultats de son travail, l'extrait en a paru dans le numéro des *Berichte* de 1895.

M. Tiemann annonçant l'intention de continuer son travail, M. Béhal se trouve dans l'alternative ou de communiquer hâtivement des résultats encore peu précis, ou bien de se trouver privé du fruit de ses recherches.

Il a fait déjà plusieurs essais d'oxydation de l'acide campholénique inactif.

Il a trouvé dans l'oxydation nitrique, comme MM. Kachler et Spitzer l'ont observé, de l'acide hydroxycamphoronique, fusible à 67-168°, un acide fondant vers 85°, répondant à la formule $C^9H^{16}O^5$,

se décomposant en un acide distillant sans décomposition vers 275° et fusible à 39°, qui répond sensiblement à la formule $C^9H^{14}O^4$.

M. Béhal termine en ajoutant qu'il a entrepris, en collaboration avec M. Blaise, d'étudier l'action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique inactif, fusible à 50°.

Ils communiquent pour prendre date.

L'hypoazotide se fixe sur l'acide qu'il liquéfie en donnant un corps d'un bleu intense, dont la coloration est analogue au bleu céleste. Un excès d'hypoazotide détermine une réaction très vive. Il se dégage du bioxyde d'azote, de l'hypoazotide, de l'acide carbonique et l'on obtient un corps à fonction neutre, répondant sensiblement à la formule d'un acide nitrocampholénique et fondant à 173°, point de fusion voisin de l'acide nitrocampholénique déjà connu.

M. Maumené présente une étude des sulfures d'arsénium ; il met sous les yeux des auditeurs un tableau des 42 sulfures possibles, d'après la loi des mélanges.

Après avoir fait ressortir l'immense utilité de ce tableau, l'application des rapports, dont voici la simplicité :

1° Ils dérivent tous des poids égaux ;

2° Ils sont les mêmes pour l'excès de A et pour l'excès de B ;

3° Plus ils sont simples, plus ils sont fréquents ;

4° A et B sont, en centièmes, des multiples de 5 ;

5° La somme des deux termes est 2^k ;

6° Ces deux termes donnent immédiatement la composition ;

7° Ils sont les mêmes pour toute la chimie ;

8° Ils permettent le calcul des actions ENTIÈRES ;

9° Ce calcul n'exige que les proportions ;

10° Il est *nécessaire* pour rectifier les analyses ;

11° Les rapports et ceux de la loi des actions de contact rendent toutes les hypothèses inutiles ;

12° Les deux lois font SEULES de la chimie une science exacte.

M. Maumené fait alors ressortir l'existence des nombreux sulfures d'arsénium :

As^6S observé par Berzélius, exactement $As^{6.613}$.
$As^6S^{2.134}$ réalgar et non $S^{2.000}$.
$As^6S^{3.003}$ orpiment (d'après un rapport complexe).
$As^6S^{10.34}$ observé par Maumené; Gelis a cru $S^{10.54}$.
$As^6S^{14.06}$ — —
$As^6S^{20.31}$ — — Berzélius avait cru S^{18}.
$As^6S^{32.81}$ — —
$As^6S^{145.84}$ — —
$As^6S^{595.34}$ — —

M. Maumené présente tous ces composés, excepté ceux observés par Berzélius. Il communique un nouveau procédé d'analyse.

M. Dupasquier présente une méthode de séparation de la chaux d'avec la baryte et la strontiane basée sur l'action des tartrates alcalins en présence de sulfate ammoniacal. La baryte et la strontiane restent à l'état de sulfate, tandis que la chaux passe à l'état de tartrate et peut, après lavage des précipités, être facilement séparée au moyen de l'acide chlorhydrique très dilué.

M. Jay indique une nouvelle méthode, rapide en même temps qu'exacte, pour le dosage des acides volatils du vin. Il distille 20 centilitres du vin à examiner en présence d'un grand excès de vapeur d'eau et titre le liquide distillé, ainsi que celui restant dans l'appareil. Il fait ensuite ressortir l'intérêt que présente cette détermination pour l'établissement de conclusions relatives au mouillage des vins.

M. Berlemont présente un nouveau modèle de tube à distillation fractionnée qu'il a construit d'après les indications de M. Lebel; c'est une sorte de serpentin de Schlœsing, lequel offre les avantages sur les tubes à boules, d'être moins fragile, facile à nettoyer, et permet de pousser la distillation jusqu'à 300° sans enveloppe.

M. Raoul Varet signale certaines relations thermochimiques qu'il a observées au cours de ses recherches sur les propriétés physiques des combinaisons moléculaires.

Il veut seulement indiquer les premiers résultats qu'il a obtenus, afin de faire connaître l'objet de ses recherches qu'il se propose de généraliser. L'examen de plus de cinquante systèmes salins différents lui a montré que :

La chaleur de formation des combinaisons du cyanure de mercure avec les sels, chlorures, bromures, iodures des métaux alcalins et alcalino terreux, est constante pour un même groupe de sels. La loi des modules sera donc applicable à ces composés, pour calculer la chaleur de formation à partir des éléments.

M. Prud'homme a observé qu'en traitant par la poudre de zinc, à la température du bain-marie, le p.-nitrotétraméthyldiamidotriphénylméthane dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, il se forme dans ce milieu réducteur une matière colorante violette, teignant le coton mordancé au tannin, la soie et la laine, en un beau violet.

D'après les travaux de MM. Gattermann, E. Bamberger, A. Wohl, etc., la réduction du nitrobenzène, effectuée dans des conditions spéciales, donne naissance à de la phénylhydroxylamine. Les acides minéraux transforment celle-ci en p.-amidophénol.

Dans l'expérience actuelle, il se produit d'abord l'hydroxylamine correspondant au corps nitré : puis, sous l'action de l'acide chlorhydrique, l'oxygène du groupe AzH.OH, qui par sa migration donne ordinairement un p.-amidophénol, trouvant la place *para* occupée, se porte sur l'hydrogène du méthane et le transforme en hydroxyle. La leucobase passe à l'état de base colorable, qui, en milieu acide, se transforme en matière colorante.

L'auteur continue ces recherches sur les dérivés ortho et méta.

M. Burcker a envoyé une note sur le dosage des acides volatils dans les vins.

La Société a reçu :

Un rapport de M. Adolphe Carnot intitulé : *Essais des aciers, fers et fontes par l'analyse chimique;*

Mittheilungen aus des medicinischen facultat der kaiserlich japonischen Universitat;

Le *Bulletin du muséum d'histoire naturelle.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 110. — Sur quelques dérivés des bromures en C^3; par M. R. LESPIEAU.

1.2.3-tribromopropène $CHBr{=}CBr{-}CH^2Br$.

Dans une note parue au *Bulletin de la Société chimique* (t. 7, p. 260), j'ai indiqué la préparation de ce corps à partir du tétrabromure d'allène; j'ai depuis complété son étude sur quelques points.

C'est un liquide incolore irritant vivement les yeux, distillant à 89-90° sous une pression de 1 centimètre à 110-112° sous une pression de 2 centimètres de mercure. Il ne distille pas sans décomposition à la pression atmosphérique.

Son poids moléculaire a été déduit du point de congélation de ses solutions acétiques.

Quantités de matière dissoutes dans 100 grammes d'acide.	Abaissements du point de congélation.
2gr,89	0°,40
3,356	0,46

	Trouvé.	Théorie.
Poids moléculaire	282-284	279

Dosage du brome.

Matière	0gr,272
AgBr recueilli............................	0,5492

	Trouvé.	Théorie.
Br 0/0	85.92	86.02

1.3-dibromopropine $CBr{\equiv}C\text{-}CH^2Br$.

C'est un liquide incolore, d'une odeur très pénétrante, bouillant de 52 à 55° sous une pression de 15 millimètres de mercure. Il a été obtenu en faisant réagir la potasse sèche sur le 1.2.3-tribromopropène.

Son poids moléculaire a été trouvé égal à 197 par la cryoscopie en solution acétique.

La théorie exige 198.

Quantité de matière dissoute dans 100 gr. d'acide acétique.	Abaissement du point de congélation.
5gr,634	1°,12

Dosage du brome.

Matière	0gr,296
AgBr.......................................	0,5618

	Trouvé.	Théorie.
Br 0/0	80.77	80.80

1.3.3-tribromopropane oxyméthane $CH^2Br\text{-}CBr^2\text{-}CH^2OCH^3$.

Pour obtenir ce corps, on fixe deux atomes de brôme sur le 2-bromopropèneoxyméthane $CH^2{=}CBr\text{-}CH^2OCH^3$ préparé par le procédé de M. Reboul. Même en opérant à 0°, en solutions chloroformiques, on voit apparaître des fumées d'acide bromhydrique; cependant la majeure partie du liquide restant après l'évaporation du chloroforme distille aux environs de 110° sous une pression de

2 centimètres. Après rectification, on isole un corps bouillant à 118-119° sous une pression de 3cm,5.

La cryoscopie a fourni pour le poids moléculaire de ce corps des nombres un peu élevés; mais en faisant plusieurs mesures, on remarque que le nombre trouvé croit avec la concentration de la solution. Appliquant alors la règle de M. Raoult et calculant la limite vers laquelle tendraient ces nombres pour des concentrations de plus en plus faibles d'après les résultats observés, quand les abaissements du point de congélation sont voisins de 1°, on trouve le nombre 314 très voisin du nombre théorique 311.

Abaissements.	Poids moléculaires.
0°78	330
1,15	338

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur camphrée se solidifiant quand on le refroidit à l'aide de l'acide carbonique solide. Sa densité à 0° est 2,229.

1.2-dibromopropène oxyméthane $CHBr{=}CBr{-}CH^2OCH^3$.

L'éther saturé dont nous venons de parler, traité par l'alcool méthylique sodé, dissous dans un excès de cet alcool, ne fournit pas comme on aurait pu le supposer l'éther méthylique $CBr^2(CH^2OCH^3)^2$, mais bien le 1.2-dibromopropèneoxyméthane.

Ce produit pur bout à 175-177° sous la pression de 745 millimètres; toutefois, maintenu longtemps à cette température, il brunit légèrement.

Poids moléculaire.

Quantité de matière dissoute dans 100 gr. d'acide acétique.	Abaissement du point de congélation.	
5gr,144	0°,84	
	Trouvé.	Théorie.
Poids moléculaire	237	230

Dosage du brome.

Matière		0gr,3102
AgBr		0,5047
	Trouvé.	Théorie.
Br 0/0	69,29	69,56

Ce corps est un liquide d'une odeur éthérée, sa densité à 0° est 1,903.

Il résiste bien à l'action de l'alcool méthylique sodé. Traité par la poudre de zinc et l'alcool, il fournit le propine oxyméthane.

Il fixe difficilement le brome à froid. Les premières gouttes ajoutées se décolorent, puis il reste une teinte rougeâtre disparaissant avec le temps à la lumière.

En quelques jours on peut ainsi décolorer un mélange équimoléculaire, mais il se fait beaucoup d'acide bromhydrique.

Une distillation fractionnée de cinq en cinq degrés, a donné des liquides visqueux qui, avec le temps, ont cristallisé partiellement. Seule, la fraction bouillant de 140 à 145° sous une pression de 2 centimètres, est restée complètement liquide; c'est là probablement le produit d'addition $CHBr^2CBr^2CH^2OCH^3$, car le poids moléculaire déduit d'expériences cryoscopiques a été trouvé voisin du nombre 390.

Matière		2gr,70
Acide acétique		41
Abaissement		0°65
	Trouvé.	Théorie.
Poids moléculaire	396	390

Dosage du brome.

Matière		0gr,2067
AgBr		0,4032
	Trouvé.	Théorie.
Br 0/0	83.04	82.05

Quant aux cristaux, la faible quantité obtenue ne m'a pas permis jusqu'ici de les analyser.

1-bromopropine oxyméthane $CBr \equiv C\text{-}CH^2OCH^3$.

Cet éther est le résultat d'une action très ménagée de la potasse sèche sur le dibromopropène oxyméthane. Il bout à 40° sous une pression de 2 centimètres à 125-126° sous la pression de 740 millimètres.

C'est un liquide incolore, très volatil, brûlant avec une flamme fuligineuse. Son poids moléculaire a été trouvé égal à 142. La théorie exige 147.

Quantité de matière dissoute dans 100 gr. d'acide acétique.	Abaissement
3gr,641	1°

Dosage du brome.

Matière		0gr,2430
AgBr		0,306
	Trouvé.	Théorie.
Br 0/0	53.53	53.68

N° 111. — Sur la benzinesulfo-orthotoluidine *(phénylsulfamido-toluène)* **et quelques dérivés ; par M. Ch. RABAUT.**

On sait que les amides aromatiques dérivant des carbures à chaîne latérale grasse, comme par exemple le toluène, donnent par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, les acides benzoïques correspondants, ainsi l'acétyl- (1) et la benzoyl (2)-orthotoluidine donnent les acides acétylamido- et benzoylamido-benzoïque. On sait de plus que ces amides chauffées avec les acides étendus sont décomposées en leurs constituants. Dans le but de voir si ces propriétés se retrouvaient dans les sulfamines, j'ai étudié l'action du permanganate et de l'acide azotique étendu et chaud sur la benzinesulfo-orthotoluidine.

La benzinesulfo-orthotoluidine

$$C^6H^5.SO^2.AzH.C^6H^4.CH^3\text{-}(AzH^2.CH^3\ 1.2)$$

se prépare en chauffant au bain-marie et au réfrigérant ascendant un mélange de 1 molécule du chlorure de l'acide benzènemonosulfonique $C^6H^5.SO^2Cl$ et de 2 molécules d'orthotoluidine. On ajoute de l'alcool ou de la benzine pour modérer la réaction. Après deux heures de chauffe, on distille l'alcool et on traite le résidu solide par une lessive de potasse. On décante la toluidine mise en liberté et on neutralise la solution alcaline par un acide. Il se sépare un corps solide blanc qui est la benzinesulfo-orthotoluidine formée suivant la réaction :

$$C^6H^5.SO^2Cl + 2(C^6H^4.CH^3.AzH^2) = C^6H^5.SO^2.AzH.C^6H^4.CH^3 + C^6H^4.CH^3.AzH^2.HCl.$$

Le produit brut purifié par cristallisations dans l'alcool forme des cristaux blancs fusibles à 122-123°.

Il distille sans décomposition vers 290-295° sous une pression de 6 centimètres de mercure. Ce corps est très soluble dans l'alcool, la benzine, l'acétone, la potasse, mais ne décompose pas à chaud le carbonate de baryum. Insoluble dans l'eau froide, il se dissout légèrement dans l'eau bouillante et se dépose par refroidissement

(1) Bedson et J. King, *Chem. Soc.*, t. 37, p. 752.
(2) Bruckner, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 205, p. 130.

en houppes soyeuses, semblables à de la benzidine. A l'analyse on trouve :

	Théorie pour $C^6H^5.SO^2.AzH.C^6H^4.CH^3$.	Trouvé.
C	63.25	63.19
H	5.26	5.35
Az	5.66	5.46
S	12.96	12.91
O	12.96	»
	99.99	

Le permanganate en solution acide ou alcaline brûle ce corps. On retrouve de l'acide sulfurique dans la liqueur.

L'acide azotique étendu, de densité 1,10, bouilli pendant vingt heures avec la benzinesulfo-orthotoluidine, donne naissance à un produit jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui fond à 167-168° et qui correspond à un dérivé dinitré. A l'analyse on trouve :

	Théorie pour $C^6H^5.SO^2.AzH.C^6H^4.(AzO^2)^2.CH^3$.	Trouvé.
C	46.28	46.60
H	3.26	3.67
Az	12.46	12.47
S	9.49	9.87
O	28.48	»
	99.97	

Constitution du dérivé dinitré. — Ce corps, chauffé en tubes scellés à 140° avec de l'acide chlorhydrique concentré, donne naissance à un produit jaune qui, purifié par l'acétone, fond à 208-209°. Par son point de fusion et son analyse, il correspond à la dinitro-orthotoluidine ($CH^3.AzH^2.AzO^2.AzO^2$ 1.2.3.5) (Städel, *Beritche*, 1881, p. 899) (1). En effet, à l'analyse on a :

	Théorie pour $C^6H^2(AzO^2)^2.CH^3.AzH^2$.	Trouvé.
C	42.64	42.72
H	3.55	3.47
Az	21.31	21.70
O	32.48	»
	99.98	

(1) Cette dinitro-orthotoluidine traitée par la méthode de MM. Prud'homme et Rabaut [Action du chlorure cuivreux sur l'azotate de la base (*Bull.*, 3e série, t. 7, p. 223)] donne, par entraînement à la vapeur d'eau, le dérivé chloré correspondant $C^6H^2Cl.CH^3(AzO^2)^2.(CH^3.Cl.AzO^2.AzO^2$ 1.2.3.5) qui se présente sous forme de cristaux jaunes, fusibles à 45-46°. Ce dérivé chloré n'avait pas encore été indiqué dans la littérature chimique.

Par suite la constitution du dérivé dinitré est la suivante :

$$C_6H_5 \cdot SO^2 . AzH \cdot C_6H(CH^3)(AzO^2)(AzO^2)$$

Ce corps a des propriétés acides très marquées, il se dissout dans les alcalis et décompose à 100° le carbonate de baryum en donnant une solution jaune, qui, par évaporation, donne des cristaux jaunes. Ils constituent le dérivé barytique correspondant. Ce produit est très stable et ne se décompose que vers 180°; vers 140° il perd 1 molécule d'eau. A l'analyse on trouve :

	Théorie pour $C^6H^5.SO^2.Az.C^6H^2.CH^3.(AzO^2)^2$ — Ba — $C^6H^5.SO^2.Az.C^6H^2.CH^3.(AzO^2)^2$ + H^2O.	Trouvé.
Ba 0/0	16.55	16.24
H^2O 0/0	1.92	1.70

La solution barytique froide précipite par CO^2, mais ne précipite pas à chaud. L'acide chlorhydrique décompose à chaud et à froid la solution, il dépose le dérivé dinitré; c'est même là la meilleure méthode de purification.

L'acide azotique à 36° B. dissout la benzinesulfo-orthotoluidine vers 60° et laisse déposer le même produit dinitré que celui obtenu avec l'acide étendu. Dans les deux cas, le rendement en produit pur est d'environ 75 0/0.

Réduction du dérivé dinitré. — Au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient un dérivé diaminé formant de petites aiguilles blanches, rougissant à l'air, solubles dans l'alcool et fondant à 217°. Sa constitution se déduit immédiatement de celle du dérivé dinitré. A l'analyse on trouve :

	Théorie pour $C^6H^5.SO^2AzH.C^6H^2.AzH^2.AzH^2.CH^3$ (2, 3, 5, 1)	Trouvé.
C	56.31	56.49
H	5.41	5.64
S	11.55	11.89
Az	15.16	15.90
O	11.55	»
	99.98	

Ses sels sont très solubles dans l'eau et se colorent en rouge au

contact de l'air. Cette base absorbe 2 molécules de nitrite de sodium pour se diazoter.

En résumé, on voit la grande résistance de cette sulfamide à l'oxydation, ainsi que sa grande stabilité à chaud en présence des acides étendus, et cela malgré son caractère d'amide. Dans le but de vérifier si ces deux propriétés se retrouvent dans les autres sulfamides aromatiques, je me propose de les étudier à ce point de vue, et en même temps de voir si la constitution du carbure latéral gras joue un rôle dans l'oxydation au permanganate.

(Travaux pratiques de chimie, Faculté de médecine de Paris.)

N° 112. — Dosage de l'azote organique par le procédé de Kjeldahl, en l'absence des nitrates; par M. H. CAUSSE.

Ce procédé consiste, on le sait, à détruire les matières organiques azotées par l'acide sulfurique concentré avec le concours du mercure ou de son oxyde. On emploie 22 centimètres cubes d'acide, 0,70 à 0,80 de matière à analyser, autant d'oxyde de mercure; on chauffe jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur *claire et limpide*.

Le liquide acide contenant l'azote sous forme de sulfate d'ammoniaque est distillé avec de la soude caustique, le produit de la distillation est recueilli dans de l'acide sulfurique titré, on dose la portion d'acide non neutralisée et on déduit de là la quantité d'azote contenue dans la substance analysée. Tel est dans ce qu'ii a d'essentiel le procédé de Kjeldahl généralement en usage. Depuis son apparition il y a subi diverses modifications et l'opinion des chimistes n'est pas fixée, tant sur sa valeur que sur son mode d'emploi (1). Pour beaucoup, la méthode à l'acide sulfurique, conduit à de bons résultats avec les engrais contenant peu d'azote tels que les guanos naturels ou artificiels qui en renferment de 3 à 5 0/0; mais avec les substances riches en cet élément comme la corne, le sang, la laine, le poil, la quantité obtenue serait toujours inférieure à la réalité dans la proportion de 1 à 3 0/0.

A la suite d'une longue série de dosages d'azote nous avions reconnu nous même l'insuffisance de la méthode, principalement avec les produits torréfiés. La laine, le feutre, le poil, constamment nous donnaient 10 0/0 ou un chiffre voisin, tandis qu'avec la chaux sodée nous obtenions 1 et le plus souvent 2 0/0 de plus.

(1) Voir les mémoires de MM. L'Hôte et Violette (*C. R.*, 1889 et *Moniteur scientifique* de M. Quesneville, 1887.

Avant de rejeter le procédé, nous nous sommes proposé de l'étudier dans ses détails, notre intention était d'ajourner la publication des résultats, pour les soumettre à un plus long contrôle ; mais en présence de la méthode arrêtée par les chimistes américains réunis en Congrès (1) et des transformations qu'ils ont cru devoir lui faire subir, nous avons pensé que le moment était venu de faire connaître nos recherches.

Le but poursuivi par lesdits chimistes est incontestablement la diminution de la durée de l'opération. Ici, comme dans bien des circonstances, on peut poser en principe que ce que l'on gagne en temps on le perd en exactitude. C'est une illusion de croire que la destruction de quelques décigrammes de matière azotée, et leur changement en sulfate d'ammoniaque se réalise en une heure. A la vérité cette illusion, cause de toutes les déceptions, est le fait du métal ou de l'oxyde ajouté à l'acide ; sa présence active la décoloration, conduit en peu de temps à une solution claire et limpide (terme d'arrêt pour la majorité des chimistes) et serait des plus précieuses en pareille circonstance, si elle n'était factice.

Le tableau suivant montre l'influence des doses variées de métal ou d'oxyde sur la durée de l'opération et sur les quantités d'azote.

Poids de matière employée 0,30-0,35 (laine torréfiée).	Quantité d'oxyde de mercure.	Temps de la décoloration.	Azote 0/0.
N° 1	4gr	3/4 d'heure	9.75
N° 2	2	1 heure	10.50
N° 3	1	1 heure 1/2	11.15
N° 4	0,50	2 heures	11.60
N° 5	0,30	3 heures	12.70
N° 6	0,20	3 heures	12.60

Il ressort nettement, de la comparaison des nombres ci-dessus, que le temps de la décoloration est en raison inverse du poids du métal et la destruction de la matière plus apparente que réelle pour les numéros 1, 2, 3, 4.

Cette particularité n'a pas échappé aux chimistes américains, ils ont pensé pouvoir tourner la difficulté par l'emploi du permanganate de potassium destiné à oxyder les portions que l'acide n'avait pas transformées en sulfate d'ammoniaque.

Nos analyses ont été effectuées sans cette modification ; ne l'ayant pas pratiquée, nous ne pouvons dire si la teneur en azote aurait été la même pour les numéros 1, 5 et 6.

(1) *Journ. de Ch. et de Ph.*, 15 février 1895.

Dans le même ordre d'idées, ils ajoutent au liquide alcalin prêt à être distillé du sulfure de sodium. Les combinaisons ammonio-mercureuses ou mercuriques sont changées en sulfure de mercure et l'ammoniaque qu'elles retenaient devient libre ; même avec l'aide du sulfure on n'atteint pas la réalité.

Voici ce que nous avons obtenu toujours avec la même matière.

Poids de matière employée 0,30-0,35.	Quantité d'oxyde de mercure.	Azote trouvé après addition du sulfure.
N° 1	4gr	10.00 %
N° 2	2	10.60
N° 3	1	11.20
N° 4	0,50	11.70
N° 5	0,30	12.70
N° 6	0,20	12.60

La quantité d'ammoniaque sous forme de sel double est relativement faible, dans un cas même nous avons trouvé une dose d'azote inférieure à celle qui avait été obtenue sans l'emploi du sulfure ; ce qui tient à un excès de ce sel, ajouté à dessein, pour nous assurer si des traces d'ammoniaque n'étaient pas entraînées à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque.

Les deux tableaux précédents montrent que la cause des erreurs réside dans l'addition du métal ou de l'oxyde à l'acide sulfurique, sous prétexte de hâter la décomposition. Lorsque la proportion de ce dernier est telle qu'elle donne un poids de sulfate supérieur à celui qui peut dissoudre l'acide « ce qui arrive avec les doses indiquées 0,70-0,80 », l'excès se dépose, gêne l'ébullition, provoque des soubresauts et, chose plus grave, entraîne une quantité correspondante de matière azotée, qui se dérobe ainsi à l'action de l'acide diminuant d'autant le pourcentage en azote. On a montré que le sulfure n'augmentait pas sensiblement la proportion de ce dernier. Quant au permanganate de potassium, en raison de l'insolubilité des combinaisons ammonio-mercuriques, nous doutons d'une action plus heureuse. Il conviendrait en outre de définir son rôle en tant qu'oxydant; d'une part, avec certains composés azotés, les alcaloïdes, ceux du quinquina en particulier, le permanganate ne dégage que la moitié de l'azote sous forme d'ammoniaque, l'autre moitié reste unie au carbone et se change en acide quinoléine carboxylique ; il en est à peu près de même avec les corps aromatiques amidés ; or, on sait, d'autre part, que les matières albuminoïdes engendrent de semblables composés, tels le scatol et l'indol ; *a priori*

donc le permanganate de potassium est sujet à caution, son action variant avec les substances sur lesquelles il agit.

La question qui se pose immédiatement après ces recherches est la suivante : ne devrait-on pas supprimer le métal ou son oxyde. Nous pensons qu'il convient de le conserver, son action est utile, diminue le temps de chauffe et, à condition d'être employé en petite quantité, donne des chiffres exacts, sans qu'il soit nécessaire de recourir au sulfure de sodium, moins encore au permanganate de potassium. C'est un intermédiaire comparable au chlorure d'aluminium ou à l'acide sulfurique dans la préparation de l'éther. En ce qui concerne son choix, nous dirons que nous préférons le sulfate de cuivre au mercure ; l'eau ne le dissocie pas, ce qui permet de dissoudre intégralement le résidu du ballon où s'est effectuée l'attaque, dans l'eau distillée, sans l'aide de l'acide sulfurique, auquel on doit avoir quelquefois recours avec le mercure.

Toute autre est l'analyse, quand s'inclinant devant l'impossibilité de forcer le pouvoir destructeur de l'acide sulfurique, même avec l'aide du mercure ou de tout autre métal ou oxyde, on se résout à le laisser agir jusqu'à l'obtention d'un liquide entièrement *incolore*. Avec un poids de sulfate de cuivre ne dépassant pas 0gr,25 à 0gr,30, constamment nous avons observé une relation entre le temps nécessaire pour la destruction de la matière azotée et le poids de celle-ci mis en œuvre. Ce temps peut être fixé à une heure pour chaque décigramme de matière supposée pure, comme la laine, le poil, la corne, torréfiés directement, ou par la vapeur d'eau sous pression ; ajoutons que dans ces conditions seulement les nombres obtenus sont les mêmes qu'avec la chaux sodée, quoique généralement supérieurs, ce qui milite en faveur de la diminution du poids d'oxyde et de la durée du temps de chauffe.

Choisissons au hasard dans le cahier d'analyse quelques dosages.

	Procédé Will et Warentrap. Azote 0/0.	Procédé Kjeldahl. Azote 0/0.
Chiffons pour engrais (Land-rags des anglais).	9.50	9.65
Bourre de cartouches	10.30	10.50
Feutre	9.25	9.30
Poil	12.80	12.85
Laine	12.50	12.47
Corne	13.00	13.25
Sang	12.90	12.95
Cuir	8.15	8.25

Les légères différences constatées avec les deux procédés pro-

viennent de la difficulté que l'on éprouve pour mener à bien un dosage avec la chaux sodée. Il semble résulter de nos analyses que plus on le conduit avec rapidité, tout en restant dans les limites de décomposition, plus les chiffres sont exacts. C'est là un fait que plusieurs chimistes ont constaté ; mais pour réussir, il convient de préparer la matière en la délayant dans une grande quantité de chaux sodée, et non en l'introduisant directement dans le tube à analyse plus ou moins mélangée avec l'alcali. Dans ces conditions les manipulations sont plus longues, les chances d'erreurs plus grandes qu'avec le procédé de Kjeldhal.

Influence de la soude. — Les recherches de M. Berthelot sur les dosages d'azote dans les plantes ont mis en relief ce point, que le dégagement des dernières portions d'ammoniaque est très difficile à obtenir, alors même que la soude est en excès. Il est aisé de constater, en effet, qu'en présence d'un excès d'alcali, les chiffres sont toujours au-dessous du pourcentage réel, et que la diminution va en s'accentuant à mesure que la proportion de soude augmente ; mais l'erreur se manifeste plus nettement encore avec une soude carbonatée, les écarts atteignent 2 0/0.

Soude carbonatée. Azote 0/0.	Soude pure. Azote 0/0.
9.30	11.10
10.60	12.64
10.30	12.10
10.80	12.54

Il convient de dire, que dans quelques cas, l'opération n'a pu être terminée entièrement par suite d'un dépôt de sulfate de soude peu soluble dans une lessive de cet alcali.

Le travail précédent nous a conduit à un procédé où nous avons tenu compte des observations qui viennent d'être signalées. Il se distingue de la méthode primitive par l'emploi du sulfate de cuivre en petite quantité, par un dispositif bien simple, supprimant les vapeurs incommodantes d'acide sulfureux chargées d'acide sulfurique, enfin par une durée de chauffe plus grande, petit inconvénient, puisque le gaz ou toute autre source de chaleur étant réglé, l'opération se poursuit d'elle-même sans nécessiter la présence de l'opérateur.

Mode d'emploi. — On choisit un ballon de 125 centimètres cubes de capacité à fond rond, dont le col long et étroit est plus large à l'orifice qu'à la naissance. Par un coup sec donné horizontalement on supprime la bague, puis l'on introduit successivement $0^{gr},30$ environ de matière azotée, si cette dernière est constituée par des

substances pures ou à peu près, comme la laine, la corne, le poil, les chiffons, torréfiées ou non; 0gr,50 à 0gr,80 s'il s'agit de guanos naturels ou artificiels renfermant de 3 à 5 0/0 d'azote, puis 0gr,30 de sulfate de cuivre et 20 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° pur. On agite pour mettre la matière en suspension. Le ballon est relié à un flacon portant deux tubes, l'un coudé sous un angle de 45° fait fonction de réfrigérant, la branche extérieure est longue de 0m,10, son diamètre est tel qu'il pénètre dans le col du ballon et l'obture à quelques centimètres de l'orifice ; on y fixe ce dernier, il se trouve ainsi sous une inclinaison propre à éviter les projections en dehors de la surface d'attaque; l'autre branche s'ouvre au-dessus d'une solution concentrée de carbonate de soude, destinée à absorber les vapeurs sulfureuses. Enfin, le second tube dé bouche dans l'air et peut au besoin servir à diriger les produits volatils, non condensés par le carbonate sodique, dans une cheminée d'aspiration ; mais c'est là une précaution dont nous avons reconnu l'inutilité. L'appareil étant ainsi disposé, on recouvre le ballon d'une toile métallique, on chauffe lentement pendant quelques minutes, puis on règle la source de chaleur de manière à obtenir l'ébullition tranquille. Lorsque le liquide est entièrement décoloré et ressemble à une solution de sulfate de cuivre dans l'eau distillée, ce qui demande environ trois heures à trois heures un quart, l'opération est terminée (tout arrêt avant ce terme expose à des mécomptes comme nous l'avons indiqué à maintes reprises). On laisse refroidir le ballon, on le détache, le liquide qu'il contient est versé dans un autre ballon de 1 litre, où s'opérera la distillation, il est rincé à plusieurs reprises, et les eaux de lavage sont réunies avec précaution à l'acide sulfurique. Le ballon contenant environ 300 centimètres cubes de liquide est fermé avec un bouchon muni de deux trous. L'un est traversé par un tube deux fois recourbé sur lui-même pour éviter les entraînements d'alcali et relié à un réfrigérant dont l'extrémité débouche dans un flacon contenant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique. Le second est muni d'un tube à brome dans lequel on verse d'abord 10 centimètres cubes de teinture de tournesol, puis de la lessive de soude (soude pure 250 gr., eau, quantité suffisante pour 750cc), que l'on laisse couler jusqu'à ce que la teinture ne soit pas décolorée. Ce point atteint, on en ajoute une nouvelle dose afin de déplacer l'ammoniaque de ses combinaisons et d'établir une alcalinité franche du milieu, ensuite on procède à la distillation qui est maintenue jusqu'à l'obtention de 100 à 125 centimètres cubes de liquide. Si la soude a été introduite avec ménagement, le liquide du ballon de-

venu ammoniacal, redissout l'oxyde de cuivre, prend une coloration bleue céleste, à son tour, cette dernière disparaît à mesure que l'ammoniaque distille, finalement il reste une solution incolore. Il n'y a plus maintenant qu'à titrer le produit condensé et à calculer le poids d'azote. Quand on a à effectuer une série de dosages, il est commode d'avoir une solution acide dont le titre correspond à la solution alcaline.

Telles sont les critiques qui nous ont été suggérées par les modifications citées. Remplacer une heure de chauffe par l'emploi successif du permanganate de potassium, du sulfure de sodium, du zinc en poudre ou en grenaille, est-ce réaliser un progrès justifié, soit par l'exactitude plus grande, soit par une simplification dans les manipulations. Évidemment non ; nous pensons avoir prouvé que la lenteur du procédé Kjeldhal est liée à celle de l'acide et que le métal ou l'oxyde employé aux doses indiquées est plutôt néfaste qu'utile. On se trouve donc en présence de la conclusion suivante : ou bien supprimer l'acide et le remplacer par un agent de destruction plus énergique, ou bien le conserver et se résoudre alors à opérer avec ménagements.

N° 113. — **Sur l'acidité volatile des vins**; par **M. H. JAY.**

L'acidité volatile des vins peut être déterminée avec régularité, constance et exactitude par la méthode suivante :

Dans un ballon de 200 centimètres cubes environ, relié d'un côté à un réfrigérant, et de l'autre à une source de vapeur d'eau, on introduit 20 centimètres cubes du vin à examiner, que l'on maintient à une douce ébullition au moyen d'une courte flamme, réglée de façon que le volume du liquide se modifie le moins possible et surtout n'atteigne pas l'état de dessiccation. Le tube qui amène la vapeur d'eau plonge dans le vin. L'opération dure de une heure à une heure un quart, selon la richesse des vins en acides volatils. Au bout de ce temps, la proportion qui s'écoule peut être considérée comme nulle, car elle affecte rarement la première décimale. On peut également, comme je m'en suis assuré, négliger l'éthérification. On titre alors alcalimétriquement le liquide distillé.

Dans le ballon où s'est effectuée la distillation par entraînement, il reste du vin et l'on peut sur ce résidu doser l'acidité fixe, qui, réunie à la proportion d'acidité volatile, représente très sensiblement (selon que le vin renferme peu ou beaucoup d'acide carbonique) l'acidité totale primitive.

Lorsque la proportion d'acidité volatile obtenue n'atteint pas la

moitié de l'acidité totale du vin, on peut sans crainte accepter le chiffre comme exact. Si, au contraire, elle dépassait sensiblement cette moitié, il y aurait lieu de recommencer l'opération, mais cette fois en ajoutant au vin un cristal d'acide tartrique ($0^{gr},500$ au maximum).

Il peut arriver, en effet, que l'on aît affaire à un vin dont une partie de l'acidité a pu être neutralisée, soit par la potasse, soit par l'ammoniaque, comme je l'ai constaté quelquefois, soit par la chaux, ce qui est plus fréquent. Dans ce cas, ce qui reste d'acides libres et fixes peut être insuffisant pour déplacer de leurs combinaisons les acides acétique, propionique, etc. Il est donc bon de remédier à cette insuffisance, et l'on est alors averti sûrement d'une neutralisation, ou pour parler commercialement, d'un dépiquage, par l'obtention d'une proportion d'acidité volatile différente et plus élevée.

Quelques auteurs indiquent le dosage séparé des acides volatils libres et celui des acides volatils combinés, en neutralisant l'acidité totale du vin, distillant l'alcool, saturant l'alcali précédemment ajouté, distillant à nouveau pour obtenir la proportion des acides volatils prétendus libres et ajoutant enfin au liquide restant de l'acide phosphorique sirupeux pour chasser les acides volatils prétendus combinés. Or, dans tous les essais que j'ai faits, et ils commencent à être nombreux, je n'ai jamais pu constater la présence d'acides volatils combinés, tant que la proportion totale de ces acides volatils n'atteignait ou ne dépassait pas la moitié de l'acidité totale du vin.

Le dépiquage des vins s'effectue actuellement sur une très grande proportion de liquides. Il est rare que l'on se serve dans cette opération de tartrate neutre de potasse qui est beaucoup trop cher pour ces produits tarés. Il est plus facile et moins coûteux d'employer la chaux du marbre ou la craie, ou la potasse, ou quelquefois l'ammoniaque, comme je l'ai dit plus haut. Il m'est difficile de croire que le sucrate de chaux ait été aussi utilisé que l'a affirmé dernièrement M. Villon (1), parce que ce produit calcique ne peut être aussi bon marché que la chaux, qu'il ne produit pas d'effet plus satisfaisant et qu'il introduit du sucre dans les vins, ce dont ceux-ci n'ont que faire, les propriétaires de vins et les commerçants le savent bien. L'ammoniaque présente, d'après ceux qui l'emploient, l'avantage de ne pas élever le poids des matières minérales, que l'on détermine toujours dans une analyse un peu sé-

(1) *La Nature*, n° 1145, 11 mai 1895.

rieuse, tandis qu'il est rare que l'expert se livre de lui-même à la recherche directe de cet élément et le dépiquage peut alors passer inaperçu. Les autres substances, et surtout les sels de potasse, augmentent notablement la proportion des cendres; l'analyste est donc, par leur obtention, averti d'une manœuvre que le dosage des acides volatils peut préciser.

Je ne crois pas que la teneur en acides volatils d'un vin puisse toujours être prise en considération pour affirmer l'état de piqûre de ce vin, à moins qu'elle ne soit par trop exagérée. Il serait nécessaire, à mon avis, pour la solution de cette question, d'effectuer le dosage de l'acide acétique isolément et de faire cadrer les résultats obtenus avec l'opinion de dégustateurs expérimentés et désintéressés. Mais il me semble que la détermination de cet élément analytique peut rendre des services pour asseoir, dans certaines circonstances, une conclusion relative au mouillage.

Les proportions d'acidité volatile que j'ai trouvées dans les divers vins français et espagnols en lesquels j'ai pu avoir confiance, ont oscillé entre $0^{gr},38$ et $0^{gr},80$ par litre (exprimée en acide sulfurique monohyd.). Par contre, tous les vins algériens qui m'ont été soumis, m'ont fourni des doses beaucoup plus élevées et dont la moindre atteignait $1^{gr},30$, la majeure partie dépassant $1^{gr},60$.

Lors donc que dans un vin on trouvera une quantité d'acides volatils supérieure à 1 gramme par litre, on sera en droit de soupçonner un vin algérien. Celui-ci ayant une constitution sensiblement plus étoffée que les vins français, devra fournir à l'analyse un ensemble de résultats en rapport avec son origine. Ceux-ci défalqués, le squelette restant devra encore présenter les apparences du vin, sinon le mouillage serait démontré.

Je n'ignore pas que l'on pourrait opposer à ma proposition la formation d'acides volatils dans les vins tournés, je dirai seulement aujourd'hui (l'étude de cette partie de la question n'étant pas terminée) que l'objection est soluble dans un grand nombre de cas et que, s'il y a doute, conclusion favorable doit être accordée au liquide.

N° 114. — Dosage des acides volatils dans les vins; par M. E. BURCKER.

J'ai entrepris une série de recherches en vue de contrôler le degré d'exactitude que comporte, lors du dosage des acides volatils dans les vins, la méthode de distillation à l'aide de la vapeur

d'eau, telle qu'elle est décrite dans mon *Traité des falsifications* (p. 124).

J'ai été amené à rechercher aussi quelle était la part qui pouvait revenir, dans l'acidité du produit distillé, aux différents acides fixes ainsi qu'aux sels acides qui existent naturellement dans le vin ou qui peuvent s'y rencontrer à la suite d'altérations ou même de falsifications. En opérant ainsi, sur des vins de diverses provenances, je crois avoir déterminé, au moins approximativement, la limite d'acidité volatile au delà de laquelle un vin peut être considéré comme altéré.

Tout d'abord, pour résoudre la deuxième partie du problème que je m'étais posé, j'ai opéré avec des dissolutions aqueuses des principaux acides et sels acides que l'on peut rencontrer dans le vin, additionnées de 10 0/0 d'alcool en volume. J'ai toujours suivi le même mode opératoire, en distillant, à l'aide de la vapeur d'eau, 50 centimètres cubes de l'une ou de l'autre des solutions employées seules, ou bien 25 centimètres cubes de chacune d'elles, lorsqu'elles étaient employées mélangées deux à deux, et recueillant chaque fois 200 centimètres cubes de produit dans lequel je dosais l'acidité à l'aide de la solution N/10 de soude avec la phénol-phtaléine comme indicateur.

Les résultats observés sont les suivants :

	QUANTITÉ RÉELLE existant dans la solution (par litre).	QUANTITÉ TROUVÉE dans le produit distillé (par litre).
	gr	gr
1. Solution n° 1 (acide acétique)	2,14	2,14
2. Solution n° 2 (acide succinique)	2,18	0,03
3. Solution n° 3 (bitartrate de potasse)	4,8	0
4. Solution n° 4 (acide tartrique)	1	0
5. Solution n° 5 (chlorure de sodium)	1	0
6. Solution n° 6 (acétate de chaux)	1,5	0
7. Parties égales des solutions 1 et 2	»	2,04
8. Parties égales des solutions 3 et 5	»	0
9. Parties égales des solutions 2 et 5	»	0,03
10. Parties égales des solutions 4 et 5	»	0
11. Parties égales des solutions 2 et 6	»	1,07
12. Parties égales des solutions 3 et 6	»	1,11
13. Parties égales des solutions 4 et 6	»	1,11

On voit, d'après ces expériences, que les acides fixes, libres ou combinés, n'exercent, tout au plus, qu'une action négligeable sur l'acidité du produit distillé, laquelle n'est due qu'aux acides volatils

parmi lesquels l'acide acétique joue le principal rôle; ce dernier combiné à une base comme la chaux, par exemple, se retrouvera intégralement dans le produit distillé, si on a eu soin d'ajouter un peu d'acide succinique ou mieux encore d'acide tartrique et même de bitartrate de potasse, dans le liquide que l'on soumet à la distillation.

Pour me rendre compte du degré d'exactitude que comporte la méthode de la distillation, j'ai opéré sur un assez grand nombre d'échantillons de vins de diverses provenances, et j'ai comparé les résultats obtenus à ceux qui proviennent du dosage des acides volatils par différence, c'est-à-dire en déterminant d'abord l'acidité totale et puis celle du résidu de l'évaporation du vin maintenu pendant trois jours dans le vide à une température moyenne de 17°. (Je me suis assuré que ce temps était suffisant, à cette température, pour la disparition complète des acides volatils.)

Le tableau ci-dessous résume ces opérations :

	ACIDITÉ totale en SO^4H^2 par litre.	ACIDITÉ volatile par distillation en SO^4H^2.	ACIDITÉ volatile par différence en SO^4H^2.	RAPPORT de l'acidité totale à l'acidité volatile $\frac{AT}{AV}$.
1. Vin rouge (coupage à base de vin d'Algérie légèrement acide au goût).............	gr 4,99	gr 1,61	gr 1,67	3,09
2. Vin rouge (coupage à base de vin d'Algérie légèrement acide au goût).............	5,29	1,63	1,67	3,25
3. Vin rouge (manifestement acide au goût)...................	5,48	1,85	1,95	2,96
4. Vin blanc....................	4,75	0,92	1,01	5,16
5. Vin rouge (coupage à base de vin d'Algérie)..............	4,51	1,32	1,32	3,42
6. Vin blanc....................	5,19	1,29	1,37	4,02
7. Vin rouge (Midi, légèrement acide au goût)............	4,5	1,44	1,51	3,125
8. Vin blanc (Bordeaux)..........	4,41	0,57	0,59	7,14
9. Vin rouge (Perpignan)........	4,5	0,63	0,68	7,14
10. Vin rouge (Bourgogne).......	4,7	0,62	0,70	7,83
11. Vin rouge (Tunisie)..........	4,9	1,5	1,60	3,27

De ces résultats et d'un assez grand nombre d'autres dont je n'ai pas voulu encombrer le tableau, je crois pouvoir, dès à présent, déduire les conclusions suivantes :

Dans le dosage des acides volatils des vins, la méthode par

distillation à l'aide de la vapeur d'eau, donne des résultats suffisamment exacts et comparables à ceux que l'on obtient par le procédé beaucoup plus long de l'évaporation dans le vide.

La limite maxima d'acidité volatile pour les vins de France, sains, ne dépasse pas $0^{gr},70$ par litre exprimée en SO^4H^2.

Cette limite, pour les vins d'Algérie et de Tunisie, doit être portée à $1^{gr},6$.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la chaleur de formation de quelques composés du fer; H. LE CHATELIER (*C. R.*, t. **120**, p. 623). — L'auteur s'est proposé de mesurer directement la chaleur de formation de quelques composés du fer, afin d'éliminer les erreurs que l'on commet dans les méthodes par différence.

La couche calorimétrique avec l'eau du calorimètre et les accessoires valait 2680 grammes d'eau. Le poids du charbon de bois brûlé était de 1 gramme. L'élévation de température produite par la combustion de ce charbon et du papier servant à soutenir le mélange des charbons avec la matière à calciner, était égale à 3°01.

Oxydes de fer. — Les différents oxydes de fer en mélange avec le charbon sont ramenés à l'état d'oxyde magnétique fondu dont la chaleur de formation

$$134^{Cal},4 = 4 \times 33^{Cal},6$$

est connue par les expériences de M. Berthelot.

FeO. — Le protoxyde anhydre a été obtenu en calcinant à 900°, dans un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'acide carbonique, du carbonate de fer naturel très pur et l'oxalate de fer précipité. L'élévation supplémentaire de température produite par la combustion de 2 grammes d'oxyde a été

$$0°,255 \quad \text{et} \quad 0°,260,$$

d'où l'on déduit, pour l'équivalent Fe = 28 grammes :

	Cal
$FeO + {}^1/_3O = {}^1/_3(Fe^3O^4)$ dégage....................	+12,6
$Fe + O = FeO$ dégage............................	+32,3

Fe^2O^3. — Il existe deux variétés de sesquioxyde anhydre qui se transforment l'une dans l'autre avec un dégagement notable de chaleur; cette transformation se produit rapidement entre 800 et 900°.

La première variété a été obtenue en calcinant à 400° l'azotate de fer, la seconde en calcinant la précédente à 1000°; 3 grammes de chacun de ces oxydes, soumis à la combustion, ont donné les élévations supplémentaires de température

$$-0°,09 \qquad \text{et} \qquad -0°,105,$$

d'où l'on déduit :

	Cal
Fe^2O^3 ordinaire $=$ Fe^2O^3 calciné dégage.............	$+$ 1,07
Fe^2O^3 calciné $= {}^2/_3(Fe^3O^4) + {}^1/_3O$ dégage............	$-$ 7,53
$2Fe + 3O = Fe^2O^3$ calciné dégage........ $97^{Cal},2 \Rightarrow 3 \times 32,4$	
$2FeO + O = Fe^2O^3$ calciné dégage..................	$+32,6$

Ces données montrent que chaque équivalent d'oxygène, en se fixant sur le fer, dégage sensiblement la même quantité de chaleur, quel que soit l'oxyde formé, soit en nombre rond 33 calories.

Carbonate de fer. — La chaleur de transformation du carbonate de fer cristallisé naturel (sidérose) en oxyde magnétique a été trouvée rigoureusement nulle

$$FeO.CO^2 + {}^1/_3O = {}^1/_3(Fe^3O^4) + CO^2 \text{ dégage........} \quad + 0^{Cal},0$$

on en déduit, pour la chaleur de formation de ce carbonate,

$$FeO + CO^2 = FeO.CO^2 \text{ dégage....................} \quad +12^{Cal},6$$

Silicate de fer. — 2 grammes de carbonate de fer mêlés à $1^{gr},03$ de silice (quartz broyé) furent soumis à la combustion et donnèrent une élévation supplémentaire de température de

$$-0°,095,$$

d'où l'on déduit :

	Cal
$FeO.CO^2 + SiO^2$ (quartz) $= FeO.SiO^2$ dégage........	$-$ 7,6
$FeO + SiO^2$ (quartz) $= FeO.SiO^2$ dégage............	$+$ 5

Cet écart entre la chaleur de formation du carbonate et du silicate est supérieur à ce que l'on pouvait prévoir. Comme contrôle, l'auteur a fait une expérience semblable sur la substitution de la silice à l'acide carbonique vis-à-vis de la chaux.

2 grammes de carbonate de chaux précipités, mêlés à $1^{gr},20$ de

silice furent soumis à la combustion et donnèrent une élévation supplémentaire de température de

$$-0°,20,$$

d'où l'on déduit

	Cal
$CaOCO^2 + SiO^2 = CaO.SiO^2 + CO^2$ dégage..........	$-13,4$
$CaO + SiO^2 = CaO.SiO^2$ dégage....................	$+\ 7,6$

résultat comparable à celui obtenu avec le fer. P. ADAM.

Recherches sur les métaux de la cérite; P. SCHUTZENBERGER (*C. R.*, t. **120**, p. **663** et **962**). — I. Les différences entre les nombres proposés par deux expérimentateurs, pour les poids atomiques des métaux de la cérite, atteignent quelquefois plusieurs unités.

Ainsi, pour le cérium, celui de tous dont l'oxyde est le plus facile à séparer dans un grand état de pureté, la valeur du poids atomique a varié de 137,1 à 142,3; les déterminations les plus récentes de Brauner (1885) et de Robinson (1884) se rapprochent beaucoup de 140 (139,75 à 140,43).

Il est évident que des écarts aussi considérables ne peuvent être attribués au degré de précision apporté dans les analyses, mais qu'ils dépendent de causes d'erreurs inhérentes aux méthodes employées.

Il fallait donc chercher, par une série d'expériences méthodiquement instituées, à se rendre compte de la nature de ces causes perturbatrices, afin de pouvoir les éviter.

L'attention de l'auteur s'est surtout portée sur l'analyse du sulfate de cérium, sel facile à obtenir dans un grand état de pureté et sous forme de beaux cristaux, par évaporation au bain-marie de ses solutions aqueuses, en utilisant sa moindre solubilité dans l'eau chaude comme dans l'eau froide.

L'excellente méthode due à Debray (fusion des nitrates avec huit à dix fois leur poids de salpêtre, entre 320 et 330°) permet de séparer facilement et rapidement le cérium sous forme de bioxyde (CeO^2) des oxydes de didyme et de lanthane, dont les nitrates beaucoup plus stables ne commencent à se décomposer qu'au-dessus de 400°.

L'opération répétée deux ou trois fois donne un oxyde de cérium tout à fait exempt de didyme et de lanthane.

Voici la suite des opérations effectuées pour préparer le sulfate de cérium pur :

1° Attaque de la cérite pulvérisée par l'acide sulfurique concentré ;

2° Dissolution des sulfates dans l'eau froide après expulsion de l'excès d'acide sulfurique, filtration, précipitation par l'hydrogène sulfuré;

3° Évaporation du liquide au bain-marie bouillant, dans une capsule; opération pendant laquelle il se sépare des croûtes cristallines roses, formées par un mélange de sulfates de cérium, de didyme et de lanthane.

4° Les cristaux, séparés d'une eau-mère ferrugineuse, sont déshydratés, redissous dans l'eau froide et la solution évaporée de nouveau au bain-marie donne un dépôt plus pur que l'on redissout; la solution est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Le mélange des oxalates lavé et séché est dissous à chaud dans un excès d'acide nitrique pur et chauffé jusqu'à destruction complète de l'acide oxalique.

La solution des nitrates est évaporée à sec; le résidu est mélangé avec 8 parties de salpêtre; le mélange est fondu et maintenu entre 310 et 325° jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs nitreuses;

5° Le bioxyde de cérium jaune qui se sépare est isolé par lavage à l'eau chaude; on achève de laver avec une solution de nitrate d'ammoniaque, pour éviter le passage du bioxyde de cérium laiteux à travers les filtres. Après calcination, on retransforme ce bioxyde en sulfate, en oxalate et enfin en nitrate que l'on soumet à une seconde fusion au salpêtre, à 320°. On élimine ainsi le didyme entraîné lors de la première fusion et l'on obtient un bioxyde dont la solution ne présente plus les raies d'absorption des sels de didyme.

6° Le bioxyde blanc, légèrement jaunâtre, ainsi obtenu, est transformé en sulfate cérique par l'acide sulfurique concentré; le sulfate cérique est chauffé un peu au-dessous du rouge sombre naissant et converti en sulfate céreux

$$2[(SO^4)^2Ce] = (SO^4)^3Ce^2 + SO^3 + O.$$

Ce dernier est dissous à froid dans l'eau, et la solution filtrée et claire est évaporée au bain-marie bouillant.

Le sulfate céreux se sépare peu à peu pendant l'évaporation en cristaux prismatiques incolores. Lorsqu'il s'en est accumulé une assez grande quantité contre les parois de la capsule, on décante l'eau-mère; les cristaux déshydratés sont redissous à froid et la solution est évaporée au bain-marie, ce qui fournit une seconde cristallisation et une seconde eau-mère. Cette nouvelle cristallisation est traitée comme la première; on continue ainsi, en répétant la même série d'opérations cinq ou six fois. Finalement, la dernière

cristallisation peut être envisagée comme suffisamment pure et sert aux analyses.

Les cristaux sont broyés et séchés dans une nacelle placée dans un tube à travers lequel on fait passer un courant d'air sec, pendant qu'il est porté à 440° au moyen de la vapeur de soufre. Toute l'eau de cristallisation est ainsi éliminée (elle le serait déjà à 300°) sans qu'il se sépare la moindre trace d'acide sulfurique.

Le sel perd, dans ces conditions, 13,66 0/0 de son poids, ce qui correspond à $5H^2O$ pour un poids atomique du cérium voisin de 139°,5.

Des nombreuses expériences effectuées en vue de rechercher les causes d'erreurs inhérentes aux diverses méthodes que l'on peut suivre dans l'analyse du sulfate de cérium pur, l'auteur conclut :

1° Il n'est pas possible de doser exactement l'acide sulfurique en précipitant, par le chlorure de baryum, une solution bouillante de sulfate de cérium additionnée d'acide chlorhydrique. Le sulfate de baryte entraîne toujours du cérium sous forme de sulfate ou de chlorure.

Le poids du sulfate de baryum recueilli, bien qu'augmenté de celui du sulfate de cérium entraîné, est plus petit que ce qu'il devrait être, puisqu'à ce sulfate de cérium correspond un poids plus élevé de sulfate de baryum non formé.

L'entraînement du sulfate céreux peut être évité en procédant de la façon suivante :

La solution de sulfate céreux est versée dans un excès d'une solution chaude de soude caustique pure, obtenue par dissolution du sodium dans l'eau. Le tout est maintenu pendant quelque temps en ébullition. Le précipité d'oxyde céreux est lavé par décantation à l'eau bouillante. Les liquides bientôt réunis sont acidulés par l'acide chlorhydrique, et précipités à chaud par *un très léger* excès de chlorure de baryum. Formé dans ces conditions, le sulfate barylique se dépose bien, et ne passe jamais à travers les filtres, comme lorsqu'on emploie un excès notable de chlorure de baryum.

Ainsi appliquée, cette méthode fournit des résultats, n'offrant pas, d'une expérience à l'autre, une constance satisfaisante, et les poids atomiques qu'on en déduit sont généralement trop élevés et varient entre 140 et 141,5. Cela provient de ce qu'une petite fraction de l'acide sulfurique est retenue par le précipité d'hydrate céreux, malgré l'intervention à chaud d'un excès de soude caustique.

On arrive à vaincre cette difficulté en dissolvant l'hydrate céreux lavé par décantation dans l'acide chlorhydrique et en reprécipitant par la soude pure.

Pendant les lavages, l'hydrate céreux absorbe un peu d'oxygène et se convertit partiellement en hydrate cérique insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; mais ce fait, peu marqué du reste, n'entrave pas le succès de l'opération.

L'analyse ainsi conduite donne 123,30 de sulfate de baryte pour 100 de sulfate céreux anhydre ; ce qui conduit au poids atomique 139,45 pour le cérium, nombre qui ne doit pas s'écarter beaucoup de la vérité.

La méthode de Brauner (calcination du sulfate anhydre de cérium et pesée du bioxyde résidu), en raison de sa grande simplicité, paraît être à l'abri de toute cause d'erreur. Les résultats qu'elle fournit sont néanmoins variables et dépendent de la température à laquelle la calcination du sulfate est effectuée. Au rouge cerise, on arrive à expulser la totalité de l'acide sulfurique ; le poids de l'oxyde résidu (CeO^2) conduit à un poids atomique compris entre 139,8 et 140. Si, au contraire, on chauffe pendant quelque temps au rouge blanc, le bioxyde diminue de poids et le poids atomique calculé s'abaisse à 139-138,8. Cette variation peut s'expliquer en admettant une légère perte d'oxygène qui est d'autant plus à prévoir qu'il s'agit d'un peroxyde. Elle peut être due aussi à ce que les terres fortement calcinées condensent moins d'air et deviennent par là plus légères en apparence.

On arrive à des conclusions analogues en procédant par synthèse : un poids connu de bioxyde de cérium est transformé en sulfate cérique jaune, au moyen de l'acide sulfurique concentré. Le sulfate cérique, calciné modérément dans le voisinage, mais au-dessous du rouge sombre naissant, est converti en sulfate céreux anhydre blanc. Après pesée à l'abri de l'humidité, on dissout le sel dans l'eau et l'on recueille pour la peser et en tenir compte dans le calcul la petite quantité de bioxyde non attaqué.

Avec le bioxyde très léger et très divisé, de couleur jaune citron clair, obtenu en faisant brûler l'oxalate céreux à une température peu élevée, les résultats conduiraient au poids atomique 143 ; le même oxyde, chauffé pendant quelque temps au rouge sombre, donne 140,5 à 141 ; enfin, après calcination prolongée au rouge vif presque blanc on retrouve le nombre $Ce = 139$ que donne la calcination du sulfate à cette température.

Donc, les méthodes fondées sur la transformation du sulfate en bioxyde, ou inversement sur la conversion du bioxyde en sulfate, manquent de base fixe. Dans les deux cas, les nombres varient avec la température à laquelle le bioxyde a été soumis, et l'on est en

droit de se demander à quelle température de calcination correspond le vrai bioxyde de cérium.

L'expérience suivante montre que par simple oxydation à l'air, et sans le concours de l'eau oxygénée, il peut se former des oxydes plus riches en oxygène que le bioxyde.

L'oxyde céreux précipité par la soude pure, bien lavé à l'eau bouillante et recueilli sur un filtre, puis séché à l'étuve à 100° se dessèche sous forme d'une masse poreuse jaune; celle-ci séchée à 440° puis au rouge sombre, perd, entre les deux températures, 0.7 0/0 de son poids, et de nouveau 0.7 0/0 entre le rouge sombre et le rouge cerise. C'est en raison de ces incertitudes touchant la vraie composition du peroxyde que l'on a entre les mains, qu'il vaut mieux donner la préférence au poids atomique 139,5 déduit de l'analyse par voie humide du sulfate céreux.

Au cours de ces recherches, les faits suivants ont été observés :

Le bioxyde de cérium obtenu par deux ou trois fusions successives avec le salpêtre, à 310°, étant transformé en sulfate céreux bien exempt de didyme et de lanthane, si l'on fractionne en plusieurs portions successives les cristaux qui se déposent pendant l'évaporation au bain-marie de la solution, on constate une décroissance du poids atomique du cérium calculé d'après le poids du résidu de la calcination au rouge vif du sulfate, résidu compté comme bioxyde.

La série suivante, prise parmi beaucoup d'autres qui ont donné des résultats semblables, le montre nettement.

Cristallisation n° 1	Ce = 139,4
Cristallisation n° 2	Ce = 139,05
Cristallisation n° 3	Ce = 138,06
Cristallisation n° 4	Ce = 135,02

Cet abaissement établit nettement la présence de terres étrangères dans le bioxyde de cérium obtenu par la méthode Debray.

II. Reprenant cette étude dans un second mémoire (p. 962), l'auteur expose les résultats suivants:

Les premières cristallisations, les plus abondantes, purifiées par plusieurs recristallisations, en reprenant toujours les premiers dépôts, donnent un produit dont la composition est constante.

Pour ce sulfate que, pour la facilité du langage, nous désignerons par le nom de sulfate de Ce n° 1 ou de Ce_1, on obtient les résultats suivants, selon le mode d'analyse :

1° Calcination du sulfate au rouge cerise, en comptant le résidu comme bioxyde,

Poids atomique..................... $Ce_1 = 139,5$

2° Calcination du sulfate au rouge blanc, en comptant le résidu comme bioxyde,

Poids atomique...................... $Ce_1 = 129,0$ à $138,8$

3° Dosage de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, dosage fait avec les précautions indiquées plus haut,

Poids atomique. .... $Ce_1 = 139,5$

4° Synthèse du sulfate en prenant comme point de départ le bioxyde jaune serin pur, très divisé, obtenu en brûlant l'oxalate à l'air à des températures variables :

Rouge-sombre......................	$Ce_1 = 142$ à 143
Rouge-cerise.......................	$Ce_1 = 139,7$
Rouge-blanc........................	$Ce_1 = 139$ à $138,8$

Si, au contraire, on s'adresse aux cristaux de sulfate retirés des dernières eaux-mères, obtenus au moyen de précipitation par l'alcool, lavage à l'alcool, dessiccation et déshydratation, redissolution et recristallisation, les résultats sont nettement distincts et paraissent révéler la présence de terres étrangères.

C'est pour élucider cette question qu'il fallait étudier à fond les diverses méthodes de détermination du poids atomique du cérium, basées sur l'analyse ou la synthèse du sulfate.

Voici comme exemple l'analyse d'un sulfate des dernières eaux-mères qu'on peut désigner sous le nom provisoire de *sulfate de cérium n° 2* ou de Ce_2.

Il ressemble, en apparence, entièrementau sulfate de cérium n° 1.

On a préalablement réalisé toutes les opérations susceptibles d'écarter les bases yttriques, les alcalis, les terres alcalines, le didyme et le lanthane. Ce sulfate forme avec le sulfate de potasse un sel double entièrement insoluble dans une solution saturée de sulfate potassique; l'eau-mère du sulfate double ne révèle pas trace d'oxydes terreux.

1° Analyse par dosage de l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum,

Poids atomique déduit.............. $Ce_2 = 138,75$

2° Eau de cristallisation du sulfate déposé à 75° sous forme de prismes incolores, isomorphes avec le sulfate de cérium n° 1,

Pour 100...................................... 13.66

3° Analyse du sulfate anhydre (séché à 440° dans un bain de vapeur de soufre) par calcination au rouge vif presque blanc,

a. Sulfate anhydre employé.............................. 2,120
Oxyde obtenu, de couleur rouge-rosé très marquée.... 1,272
Poids atomique calculé en comptant l'oxyde comme étant du bioxyde.................... $Ce_2 = 136,0$

b. Sulfate anhydre employé........................... 1,8593
Oxyde rougeâtre obtenu............................. 1,1180
Poids atomique calculé comme ci-dessus....... $Ce_2 = 135,7$

4° Synthèse du sulfate au moyen de l'oxyde très divisé, de couleur jaune rosé, obtenu en brûlant l'oxalate à l'air, au rouge sombre,

Oxyde employé....................................... 1,1756
Sulfate anhydre obtenu............................. 1,9262
Oxyde non attaqué à déduire....................... 0,0055
Poids atomique calculé comme plus haut....... $Ce_2 = 142,5$

La comparaison de ces résultats avec ceux que donne le sulfate de cérium n° 1 montre :

1° Que le poids atomique de Ce_1 déduit du dosage de l'acide sulfurique est supérieur d'environ une unité à celui de Ce_2 obtenu de la même façon,

$$Ce_1 = 139,45, \qquad Ce_2 = 138,75.$$

2° Que les poids atomiques de Ce_1 et de Ce_2 déterminés par synthèse des sulfates au moyen des oxydes obtenus en brûlant au rouge sombre les oxalates, au contact de l'air, diffèrent très peu

$$Ce_1 = 143,3, \qquad Ce_2 = 142,5.$$

et sont tous deux plus élevés que ceux des poids atomiques obtenus en dosant SO^4,

3° Que les poids atomiques déduits de la calcination au rouge vif, presque blanc, des sulfates, en comptant les résidus comme bioxydes, sont très distincts.

$$Ce_1 = 139, \qquad Ce_1 = 136 \text{ à } 135,7.$$

Pour le cérium n° 1, cette dernière méthode donne un résultat très voisin de l'analyse type fondée sur le dosage de SO^4 par Cl^2Ba. Le bioxyde de Ce_1 n'éprouve donc, au rouge blanc, qu'une très faible perte en oxygène.

Au contraire, pour Ce_2 l'écart est considérable; car on a

D'un côté	138,75
De l'autre	135,7

D'après cela, le bioxyde de Ce_2, dont l'existence est établie par les résultats fournis par la synthèse du sulfate au moyen de l'oxyde de l'oxalate, éprouve évidemment par le fait de la calcination au rouge vif, presque blanc, une perte sensible d'oxygène, et se trouve partiellement ramené à l'état de sesquioxyde.

4° Les résidus de la calcination des deux sulfates au rouge blanc offrent des couleurs très différentes; pour Ce_1, il est presque blanc; pour Ce_2, il est brun rose clair.

5° Les sulfates de Ce_1 et de Ce_2 sont isomorphes et renferment la même quantité d'eau de cristallisation, 5 molécules pour les cristaux déposés à 75°, quelquefois 6 molécules.

Il est infiniment probable que le sulfate de Ce_2 analysé plus haut, n'était qu'un mélange de sulfate de cérium ordinaire n° 1 avec un autre sulfate.

L'oxyde résidu de la calcination à blanc du sulfate de Ce_2 aurait pour formule $(Ce^2O^4)^2Ce^2O^3$, en prenant pour Ce la valeur 138,75 déduite du dosage de l'acide sulfurique.

Les faits suivants corroborent cette manière de voir.

Jusqu'ici on n'avait opéré que sur les cristaux déposés à chaud (75°) pendant l'évaporation des sulfates bruts obtenus par le traitement classique de la cérite. La quantité de produit obtenue par cette voie est très faible et ne permet pas d'aller loin dans les fractionnements.

Le traitement des dernières eaux-mères a permis d'arriver à un produit analogue qu'on peut désigner par Ce_3.

L'analyse du sulfate longuement purifié a donné les résultats suivants :

1° Par la synthèse du sulfate au moyen de l'oxyde fourni par la combustion au rouge sombre de l'oxalate, oxyde compté comme bioxyde :

$$Ce_3 = 142,4 ;$$

2° Par le dosage de l'acide sulfurique, au moyen de $BaCl^2$:

$$Ce_3 = 137,1 ;$$

3° Par la calcination au rouge vif presque blanc du sulfate

$$Ce_3 = 128 \text{ à } 130.$$

Ces derniers résultats conduisent à attribuer à cet oxyde résidu, qui est rouge brun, la formule

$$(Ce^{2}_{3}O^{4})(Ce^{2}_{3}O^{3}) \qquad \text{ou} \qquad Ce^{4}_{3}O^{7}.$$

Cet oxyde calciné est très difficilement attaquable par l'acide sulfurique concentré. Pour le convertir en sulfate, il faut reprendre plusieurs fois les résidus après dissolution dans l'eau des sulfates formés.

Jusqu'ici il a été impossible de partager par cristallisations fractionnées le sulfate de Ce_3 en des produits de composition distincte. Il se peut donc qu'on soit en présence d'un produit défini.

Il est, cependant, aussi possible que le sulfate de Ce_3 représente un sulfate double de Ce_1 donnant par calcination $Ce^{2}_{1}O^{4}$ et d'un autre sulfate de Ce_4 donnant par calcination $Ce^{2}_{4}O^{3}$. Dans cette hypothèse, on peut calculer approximativement le poids atomique de Ce_4. Il serait égal à 134 ;

$$\frac{134 + 140}{2} = 137.$$

Quoi qu'il en soit, ces expériences établissent que l'oxyde de cérium est dans la cérite accompagné de petites quantités d'une autre terre à poids atomique plus faible 137 ou 134, susceptible, comme l'oxyde de cérium C^2O^3 de se convertir par oxydation en un bioxyde, dont le sulfate isomorphe avec celui de cérium forme, comme ce dernier, des sulfates doubles insolubles avec les sulfates alcalins, et dont le bioxyde calciné présente une couleur brun-rougeâtre, même sans l'intervention du didyme. P. ADAM.

Sur les alcoolates de chaux et de baryte ; de FORCRAND (*C. R.*, t. **120**, p. 737). — Le composé $(C^2H^6O)^4(CaO)^3$ formé par l'action de l'alcool absolu sur l'acétylure de calcium à 180° se dissout trop lentement dans l'eau pour se prêter à une détermination calorimétrique.

En employant l'acide chlorhydrique étendu (1 mol.-gr. dans 30 lit.), on obtient à 18° $+ 92^{Cal},90$ pour 1 molécule $(C^2H^6O)^4(CaO)^3$, et comme la chaleur de neutralisation de CaO par 2HCl est + 28 Calories, on trouve :

$(C^2H^6O)^4.(CaO)^3$ sol. + 158 lit. d'eau .... $+ 8^{Cal},90$

en négligeant la chaleur dégagée par le mélange des dissolutions de chaux et d'alcool, laquelle est, en effet, sensiblement nulle.

On peut, d'après cette donnée, calculer la chaleur de formation :

$$4C^2H^6O \text{ liq.} + 3CaO \text{ sol.} = (C^2H^6O)^4.(CaO)^3 \text{ sol.} \ldots \quad +55^{Cal},56$$

soit, pour CaO, $+18^{Cal},52$, nombre supérieur de $3^{Cal},42$ à la chaleur de formation de l'hydrate

$$CaO \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots \quad +15^{Cal},10$$

Ce composé est donc analogue à celui obtenu avec l'alcool méthylique et la baryte $(CH^4O)^4(BaO)^3$ (*Bull.*, 2ᵉ série, t. **46**, p. 337).

Ce corps avait donné :

Chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique . $+112^{Cal},04$

indirectement :

Chaleur de dissolution dans l'eau .... $+28^{Cal},94$

et, par suite,

$$4CH^4O \text{ liq.} + 3BaO \text{ sol.} = (CH^4O)^4.(BaO)^3 \text{ sol.} \ldots \quad +63^{Cal},06$$

soit, pour BaO $+21^{Cal},02$, nombre qui se trouve également supérieur de $3^{Cal},42$ à la chaleur de formation de l'hydrate correspondant

$$BaO \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \ldots \quad +17^{Cal},60$$

En outre, en présence d'un peu d'eau, on a une combinaison hydratée $(CH^4O)^2.BaO.(H^2O)^2$ qui, à partir de $2H^2O$ liq. donne $+29^{Cal},74$, et, à partir de $2H^2O$ sol., $+26^{Cal},88$.

Enfin, ces nombres doivent être rapprochés de ceux que donne l'éthylate de baryte. Jusqu'ici ce composé a toujours été considéré comme l'éthylate de baryum $(C^2H^5O)^2Ba$, tandis que c'est, en réalité, une combinaison d'addition de même formule que les précédentes : $(C^2H^6O)^4$, $(BaO)^3$.

L'auteur a repris, en effet, l'examen de ce composé déjà décrit au *Bulletin*, 2ᵉ série, t. **40**, p. 180, et l'analyse concorde bien avec cette formule $(C^2H^6O)^4(BaO)^3$.

Cet éthylate de baryte se dissout directement dans l'eau du calorimètre, en donnant à 16° le nombre $+49^{Cal},07$ pour 1 molécule (643^{gr}) dissoute dans 56 litres d'eau.

On en déduit la chaleur de formation :

$$4C^2H^6O \text{ liq.} + 3BaO \text{ sol.} = (C^2H^6O)^4.(BaO)^3 \text{ sol.} \ldots \quad +45^{Cal},09$$

soit, pour BaO, $+15^{Cal},03$, nombre inférieur de $2^{Cal},57$ à la chaleur de formation de l'hydrate correspondant, $+17,60$.

Il résulte de ces faits plusieurs conséquences :

1° L'eau doit précipiter de l'hydrate de baryte, comme l'expérience l'indique, dans la dissolution alcoolique d'éthylate du baryte, car on a $17,60 > 15,03$, et cela bien que la dissolution de l'éthylate dans l'excès d'alcool ait dégagé en plus $+18^{Cal},16$ pour BaO, parce que les éthylates alcooliques sont toujours dissociés dans ces dissolutions. Au contraire, elle ne doit pas agir sur l'éthylate de calcium et sur le méthylate de baryte, car on a $15,10 < 18,52$ et $17,60 < 21,02$, ce que l'expérience confirme encore.

2° Lorsque l'alcool éthylique en excès agit sur BaO, il se produit un dégagement de chaleur de $+15,03 + 18,16 = +33,19$ pour BaO. La réaction

$$2BaO + 2C^2H^6O = (C^2H^5O)^2Ba + BaO^2H^2$$

dégagerait seulement $+16,63 \times 2 + 17,60 = +50,86$ pour 2BaO, soit $+25,43$ pour BaO, d'après les analogies et en prenant pour

$$2C^2H^6O \text{ liq.} + CaO \text{ sol.} = (C^2H^5O)^2Ca \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.}$$

la valeur $+16,63$ qui donne, dans les mêmes conditions Na^2O. La différence $33,19 - 25,43$ détermine le sens de la réaction et rend la formation de l'éthylate de baryum $(C^2H^5O)^2Ba$ impossible. Elle doit être de même sens avec l'alcool méthylique et la baryte, l'alcool éthylique et la chaux, puisque déjà l'on a $17,60 < 21,02$ et $15,10 < 18,57$.

En effet, pour l'alcool méthylique et la baryte, on doit comparer le nombre $+40,78$ qui correspond à la dissolution de BaO dans nCH^4O liq., à $+25,43$ environ, qui représenterait encore la réaction donnant le méthylate de baryum.

Enfin, pour l'éthylate de calcium, la réaction donnerait $+24,18$, nombre supérieur à $+18,52$; mais on doit noter que l'éthylate de chaux $(C^2H^6O)^4(CaO)^3$ est toujours accompagné de cristaux incolores, formés sans doute par une combinaison polyalcoolique ; il suffirait d'attribuer à cette combinaison une chaleur de formation supérieure à $24,18 - 18,52$, soit $+5,66$, ce qui est vraisemblable, pour expliquer encore que la réaction forme le composé d'addition.

3° L'action des alcools sur les oxydes alcalino-terreux ne donne pas de véritables alcoolates métalliques, mais des combinaisons d'addition.

P. ADAM.

Sur les chlorures acides et les aldéhydes chlorées; Paul RIVALS (*C. R.*, t. **120**, p. 560). — Ce travail a pour but de comparer, au point de vue thermo-chimique, les chlorures d'acides aux aldéhydes chlorées et de voir la différence que peut apporter le chlore, suivant le rôle qu'il joue dans la molécule.

Chlorure d'acétyle monochloré. — Ce corps s'obtient facilement par l'action du chlore sur le chlorure d'acétyle en présence d'iode.

Comme ce chlorure n'est pas décomposé rapidement par l'eau, on l'a décomposé par la potasse étendue et on a retranché du nombre obtenu les chaleurs de neutralisation des acides chlorhydrique et chloracétique.

On a trouvé :

	Cal
Chaleur de décomposition par la potasse étendue.........	+52,65

d'où l'on déduit :

Chaleur de décomposition par l'eau en liqueur étendue....	+24,25

et par suite :

Chaleur dégagée par la réaction .	
$C^2H^2Cl^2O$ liq. + H^2O liq. = $C^2H^3ClO^2$ sol. + HCl gaz	+ 9,4
Chaleur de formation à partir des éléments du chlorure d'acétyle monochloré................................	+69,0
Chaleur dégagée par la réaction de substitution :	
C^2H^3OCl liq. + Cl^2 = $C^2H^2Cl^2O$ liq. + HCl gaz..........	+27,1

Chlorure de trichloracétyle. — Ce corps, préparé par l'action du trichlorure de phosphore sur l'acide trichloracétique, a donné les nombres suivants :

	Cal
Chaleur de décomposition par la potasse étendue.........	+52,8

d'où on déduit :

Chaleur de décomposition par l'eau en solution étendue...	+24,8
Chaleur dégagée par la reaction :	
C^2Cl^4O liq. + H^2O liq. = $C^2Cl^3O^2H$ sol. + HCl gaz.......	+ 4,5
On a finalement la chaleur de formation à partir des éléments du chlorure de trichloracétyle liquide...........	+93,2
Chaleur dégagée par la réaction de substitution :	
C^2H^3OCl liq. + $3Cl^2$ = C^2Cl^4O liq. + 3HCl gaz..........	+31,5 × 3

On voit donc que la décomposition des chlorures par l'eau donne des nombres peu différents de ceux que MM. Berthelot et Louguinine ont obtenus pour les chlorures d'acétyle (+ 23^{Cal},3), de butyryle (+ 21^{Cal},7), de valéryle (+ 20^{Cal},17). Plus récemment, M. Ber-

thelot a montré que la décomposition par l'eau du chlorure de malonyle, dérivé d'un acide bibasique, dégage $+ 44^{Cal},2$, soit $22^{Cal},1 \times 2$, ce qui concorde.

En outre, les chaleurs de formation des chlorures acétique, chloracétique et trichloracétique croissent assez régulièrement ; ce qui permet d'estimer la valeur probable de la chaleur de formation par les éléments du chlorure d'acétyle dichloré ; elle serait voisine de 80 calories.

On aurait alors pour les réactions de substitutions successives du chlore à l'hydrogène dans l'aldéhyde acétique avec formation de chlorures acides :

Pour le chlorure acétique :

$$C^2H^4O \text{ liq.} + Cl^2 = C^2H^3OCl \text{ liq.} + HCl \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots \quad +29^{Cal},6$$

Pour le chlorure chloracétique :

$$C^2H^4O \text{ liq.} + 2Cl^2 = C^2H^2Cl^2O \text{ liq.} + HCl \text{ gaz} \ldots \quad + 56^{Cal},7 \text{ ou } 28^{Cal},35 \times 2$$

Pour le chlorure trichloracétique :

$$C^2H^4O \text{ liq.} + 4Cl^2 = C^2Cl^4O \text{ liq.} + HCl \text{ gaz} \ldots\ldots \quad +124,1 \text{ ou } 31,3 \times 4$$

La substitution du chlore dans l'acide acétique cristallisé a donné :

$$C^2H^4O^2 \text{ crist.} + Cl^2 = C^2H^3ClO^2 \text{ crist.} + HCl \text{ gaz.} \quad +28^{Cal},2$$
$$C^2H^4O^2 \text{ crist.} + 3Cl^2 = C^2HCl^3O^2 \text{ crist.} + 3HCl \text{ gaz.} \quad +90,9 \text{ ou } +30,3 \times 3$$

L'excès thermique, observé dans la dernière substitution, répond à l'opposition observée par M. Louguinine, entre le signe de la chaleur de dissolution de l'acide trichloracétique dans l'eau ($+2^{Cal},9$) et celles des acides acétique ($-2^{Cal},1$) et monochloracétique ($-2^{Cal},9$). P. ADAM.

Sur les aldéhydes chlorées ; Paul RIVALS (*C. R.*, t. **120**, p. 625). — Pour faire suite à ses recherches sur les chlorures acétiques, l'auteur étudie l'aldéhyde monochlorée et le chloral.

Aldéhyde monochlorée. — La chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique pour une molécule est

$$+ 233^{Cal},5,$$

d'où on déduit pour la chaleur de formation à partir des éléments

$$+ 63^{Cal},1$$

On a alors, pour la substitution du chlore à l'hydrogène dans l'aldéhyde :

$$CH^3.COH \text{ liq.} + Cl^2 = CH^2Cl.COH \text{ liq.} + HCl \text{ gaz..} \quad +28^{Cal},3$$

D'autre part, M. Berthelot a trouvé, pour la chaleur de formation du *chloral anhydre*, à partir des éléments $+77^{Cal},0$ (*Ann. du bur. des long.* pour 1895).

On déduit de ce nombre, pour la réaction de substitution,

$$CH^3.COH \text{ liq.} + 3Cl^2 = CCl^3.COH \text{ liq.} + 3HCl. \quad +28^{Cal},6 \times 2$$

La comparaison de ces nombres avec les données déjà connues, montre que les phénomènes thermiques correspondant aux substitutions successives du chlore croissent plus régulièrement dans la série des aldéhydes que dans les séries des acides et des chlorures acides.

Dès lors, on peut s'en servir pour estimer la valeur probable de la chaleur de formation à partir des éléments de l'aldéhyde dichlorée liquide ; elle serait très voisine de $+70^{Cal}$.

Si l'on compare deux à deux les chaleurs de formation à partir des éléments des termes isomères des deux séries (chlorures acides et aldéhydes chlorées, on a

		Cal
a.	Pour le chlorure d'acétyle CH^3COCl	+64,7
	Pour l'aldéhyde monochlorée $CH^2Cl.COH$	+63,4
b.	Pour le chlorure de chloracétyle $CH^2Cl.COCl$............	+69,8
	Pour l'aldéhyde dichlorée $CHCl^2.COH$ (valeur probable)..	+70
c.	Pour le chlorure de dichloracétyle $CHCl^2.COCl$ (v. pr.)...	+79
	Pour le chloral $CCl^3.COH$..............................	+77

Les écarts de ces nombres, pris deux à deux, seraient presque de l'ordre des erreurs d'expériences.

On peut considérer un chlorure acide comme dérivant d'une aldéhyde par substitution du chlore à l'hydrogène fonctionnel de l'aldéhyde.

Ces substitutions dégagent, d'après les expériences réalisées :

Pour le chlorure d'acétyle,

$$CH^3.COH \text{ liq.} + Cl^2 = CH^3.COCl \text{ liq.} + HCl \text{ gaz.....} \quad +29^{Cal},6 \text{ (B)}$$

Pour le chlorure de chloracétyle,

$$CH^2Cl.COH \text{ liq.} + Cl^2 = CH^2Cl.COCl \text{ liq.} + HCl \text{ gaz.} \quad +28,4$$

Pour le chlorure de trichloracétyle,

$$CCl^3.COH \text{ liq.} + Cl^2 = CCl^3.COCl \text{ liq.} + HCl \text{ gaz....} \quad +38,2$$

Pour ce dernier l'écart est considérable ; la même anomalie se présente si l'on étudie le passage des aldéhydes à l'acide correspondant.

Il résulte des déterminations de MM. Berthelot et Louguinine que l'oxydation d'une aldéhyde (aldéhyde acétique, aldéhyde valérique) avec passage à l'acide gras, correspond à un dégagement de chaleur à peu près constant.

On a, par exemple, pour l'aldéhyde acétique,

C^2H^4O liq. $+ O = C^2H^4O^2$ crist. .... $+62^{Cal},6$

On a de même pour l'aldéhyde monochlorée,

C^2H^3ClO liq. $+ O = C^2H^3ClO^2$ crist. .... $+62,5$

Tandis que l'on a pour le chloral,

C^2Cl^3OH liq. $+ O = C^2Cl^3O^2H$ crist. .... $+67,7$ (B)

Par ces caractères thermochimiques, l'acide trichloracétique et son chlorure paraissent donc se différencier nettement de l'acide acétique et de l'acide monochloracétique. P. ADAM.

Sur le polymère cristallisé de l'aldéhyde monochlorée ; Paul RIVALS (*C. R.*, t. **120**, p. 627). — On sait que l'aldéhyde monochlorée donne facilement, comme l'aldéhyde ordinaire et le chloral, des polymères.

L'un d'eux, le polymère cristallisé, purifié et analysé, a donné :

Chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique rapportée à une molécule $(C^2H^3ClO)^n$ à volume constant ou pression constante .... $(+229^{Cal},3)^n$

D'où l'on déduit la chaleur de formation du polymère à partir des éléments .... $(+ 67,7)^n$

La transformation de l'aldéhyde monochlorée en son polymère cristallisé, correspond donc à un phénomène thermique de $4^{Cal},4$ par molécule d'aldéhyde. P. ADAM.

Sur l'acide daturique ; E. GÉRARD (*C. R.*, t. **110**, p. 565). — Au sujet de l'article de ce nom paru dans le supplément du *Dictionnaire de chimie*, article où l'existence de cet acide est révoquée en doute, l'auteur maintient que l'acide daturique $C^{17}H^{34}O^2$ décrit par lui (t. **5**, p. 96) n'est pas un mélange d'acides palmitique et stéarique, et fait connaître quelques observations nouvelles.

1° On n'arrive pas, en mélangeant de l'acide stéarique et de l'acide palmitique purs, à obtenir un mélange fondant au-dessous de 55° ; or, l'acide daturique pur fond à 54°,5.

2° 2 grammes d'acide daturique pur, antérieurement isolé par précipitations fractionnées et cristallisations successives, d'un point de fusion de 54°,5, ont été fractionnés en sept parties par la méthode de Heintz ; chaque partie ayant été cristallisée deux fois, les sept parties fondent encore à 54°,5. En outre, les produits de ces différents fractionnements forment des sels contenant tous des quantités de métal correspondant à la formule de l'acide daturique (*Ann. de Chim. et de Phys*, 6e série, t. **27**, p. 557 et suiv.).

3° Les éthers éthylique et méthylique de l'acide daturique pur fondent respectivement à 26°,7 et à 30° ; les acides provenant du fractionnement et des traitements précédents fournissent des éthers fondant encore à 26°,7 et à 30°, même après deux cristallisations dans l'alcool, une dans l'éther de pétrole et une dans le benzène pour le premier, même après trois cristallisations dans l'alcool méthylique pour le second. De plus, l'acide régénéré des éthers ainsi purifiés fond toujours à 54°,5.

4° Si l'on applique à un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique la précipitation fractionnée, suivant les indications de Heintz, on arrive à recueillir un mélange d'acides fondant à 55°,5-56°, que des fractionnements ultérieurs ne réussissent pas à séparer. Mais il suffit de soumettre ce mélange d'acides à des cristallisations successives dans l'alcool pour avoir, dès la première cristallisation, un produit riche en acide stéarique et fondant entre 63° et 64°. Aucune séparation de ce genre ne peut être réalisée ainsi avec l'acide daturique fondant à 54°,5.

5° De l'acide daturique pur a été transformé en sels de magnésie, de plomb, de cuivre, de baryte et de zinc ; tous ces sels ont été soumis à plusieurs cristallisations dans l'alcool. Non seulement les sels ainsi purifiés ont donné, à l'analyse, des résultats conformes à la formule générale $C^{17}H^{33}MO^2$; mais, en outre, les acides régénérés fondaient encore invariablement à 54°,5. Est-il admissible qu'il puisse en être ainsi pour tous les sels avec un mélange ?

6° La dissociation, par l'eau, des sels de soude, des acides gras supérieurs, est connue depuis Chevreul. Si l'on traite par l'eau du daturate de soude neutre et pur, il se décompose en bidaturate de soude ; or, non seulement ce sel, recristallisé dans l'alcool, a la composition voulue, mais l'acide qu'il régénère fond toujours à 54°,5. De plus, le sel acide, lavé à l'éther, se décompose en sel neutre insoluble et acide libre soluble. L'acide du sel neutre fond bien exactement à 54°,5.

Il en est de même pour le sel de potasse. P. ADAM.

Sur deux réactions pratiques permettant de différencier le lactose du glucose ; L. RUIZAND [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **1**, p. 232]. — Certaines peptones commerciales falsifiées, renferment du lactose. Le point de fusion de la phényllactosazone (200-202°) diffère peu de celui de la glucosazone (204-205°). Sa solubilité dans l'eau bouillante est un meilleur caractère. Mais l'auteur préfère dédoubler le lactose par l'acide chlorhydrique. On transforme ensuite en osazones et on filtre à chaud. La glucosazone reste sur sur le filtre. La galactosazone cristallise par le refroidissement. On la fait recristalliser et on prend le point de fusion (188-191°).

D'autre part, l'acétate de cuivre est réduit à chaud par le glucose et ne l'est pas par le lactose. Si on traite par l'acide chlorhydrique, le lactose se dédouble et l'acétate de cuivre est réduit.

P. ADAM.

Transformation de la fibrine par l'action prolongée des solutions salines faibles ; A. DASTRE (*C. R.*, t. **120**, p. 589). — On sait que la plupart des matières albuminoïdes sont altérées à la longue par des sels neutres. Ainsi, des globulines solubles dans les liqueurs salines diluées, n'y peuvent être conservées longtemps sans éprouver des modifications plus ou moins profondes de leur coagulabilité.

D'autre part, des substances, telles que la fibrine, qui ne sont pas initialement solubles, n'échappent pas à cette action des solutions salines.

L'auteur a montré (*Arch. de phys.*, 1894, p. 464 et 919) que les solutions fortes d'un grand nombre de sels neutres opèrent une digestion de la fibrine. Aujourd'hui, il emploie des solutions étendues d'un titre voisin de celui des humeurs organiques, soit de 7 à 10 0/00 pour les chlorures par exemple.

La fibrine fraîche, pesée d'avance, était immergée dans la solution saline et le flacon placé à l'étuve à 40°, pendant un certain nombre d'heures ou de semaines, pendant lesquelles on observait les progrès de l'attaque.

On prenait les précautions nécessaires pour éviter l'intervention des microorganismes et, une fois l'expérience terminée, on s'assurait de leur absence.

Dans ces conditions on constate, avec les solutions faibles, des résultats identiques à ceux qu'ont fournis les solutions concentrées. La fibrine se délite, se réduit en poussière et se dissout partiellement. La solution contient : une *fibroglobuline* α, analogue au fibrinogène, coagulable vers 55° ; une fibroglobuline β, analogue à la sé-

rum-globuline, coagulable au-dessus de 75°; enfin, des propeptones et des traces de peptones. Les proportions de ces corps dépendent des quantités en présence et de la durée de l'opération.

Avec les chlorures et les iodures, la digestion en solutions faibles est aussi énergique qu'en solutions fortes. Avec les fluorures à 5 0/0, l'action est minime ou nulle, l'attaque s'accentue à mesure que la liqueur est plus concentrée.

Ces faits expliquent certaines particularités observées par l'auteur. Au cours de ses expériences sur l'influence des saignées répétées chez les animaux (*Arch. de phys.*, 1893, p. 671), il a constaté que la fibrine, laissée en contact avec son sang générateur, y disparait dans des proportions considérables, en moyenne de 8 0/0 en vingt-quatre heures. On trouve des propeptones dans le sang défibriné au contact duquel a séjourné la fibrine. P. ADAM.

Sur les gaz de la vessie natatoire des poissons; Jules RICHARD (*C. R.*, t. **120**, p. 745). — Les proportions d'oxygène et d'azote, dans la vessie natatoire des poissons, varient dans des proportions considérables, suivant les circonstances.

Voici quelques analyses exécutées l'été dernier à bord de la *Princesse-Alice* sur des poissons pêchés à de grandes profondeurs.

1° *Serranus cabrilla* Linné, pris le 26 juillet 1894, à la ligne, par 60 mètres de profondeur, sur le banc de Gorringe. 22cc,7 du gaz ont donné :

		Soit p. 100.
Az	4.4	19.3
O	18.3	80.7
CO^2	traces	traces

2° Congres (*Conger vulgaris* Linné), pris le 28 juillet 1894 dans une nasse, sur le banc de Gorringe, par 175 mètres de profondeur (moyenne de deux analyses). 25cc,1 ont donné :

		Soit p. 100.
Az	3	11.9
O	22	87.7
CO^2	0.1	0.4

3° *Simenchelys parasiticus* Gill. 239 exemplaires ont été pris dans une nasse, le 21 août 1894, au large de la Corogne, par 43°52′ latitude nord, 11°22′ longitude ouest, à 1,674 mètres de profondeur. 19cc,2 ont donné :

		Soit p. 100.
Az	3.9	21.4
O	14.3	78.6
CO^2	traces	traces

L'oxygène et l'azote se trouvent ainsi en proportions inverses de celles que ces gaz présentent dans l'air atmosphérique.

Mais la proportion d'oxygène n'augmente pas avec la profondeur comme le croyait Biot. P. ADAM.

Procédé chimique d'épuration des eaux; **F. BORDAS** et **Ch. GIRARD** (*C. R.*, t. **120**, p. 689). — L'emploi du permanganate de potassium pour le dosage des matières organiques a suggéré souvent l'idée d'utiliser ce réactif pour l'épuration des eaux; mais on a dû y renoncer pour plusieurs raisons, dont la plus grave est la présence de la potasse dans les eaux ainsi épurées.

Le permanganate de calcium, d'un pouvoir oxydant encore plus énergique, a l'avantage de ne pas introduire dans l'eau de principes minéraux étrangers.

C'est un sel très bien cristallisé, en aiguilles violettes déliquescentes, qui oxyde très rapidement les matières organiques. Cette réaction a lieu à froid et est favorisée par l'affinité de l'acide carbonique formé pour la chaux. L'acide permanganique mis en liberté attaque immédiatement la matière organique.

Pour détruire l'excès de permanganate, on peut utiliser les oxydes inférieurs de manganèse qui réduisent le permanganate de chaux en excès, en se transformant en bioxyde de manganèse.

Ce bioxyde de manganèse, par le contact des matières organiques contenues dans l'eau, ou encore par le charbon qu'on peut mélanger aux sels inférieurs de manganèse pour l'agglomérer, sous une forme quelconque, se réduit en oxydes inférieurs transformables à nouveau en bioxydes de manganèse, au contact du permanganate de chaux en excès.

En résumé, l'action du permanganate de chaux et des oxydes inférieurs de manganèse sur les matières organiques contenues dans l'eau, a lieu de la manière suivante :

1° Décomposition du permanganate de chaux, en présence des matières organiques, avec formation de carbonate de chaux, d'oxydes de manganèse;

2° Oxydation dans la masse, composée de charbon et d'oxyde de manganèse, de ces oxydes inférieurs de manganèse (inférieurs au bioxyde), aux dépens de l'excès de permanganate de chaux;

3° Enfin, réduction lente du peroxyde de manganèse ainsi formé par les matières organiques ou par le charbon lui-même.

A ces oxydations énergiques, viennent se joindre des effets physiques particuliers qui tendraient, en présence de liquides neutres ou légèrement acides, à laquer la matière organique qui se

dépose au fond du récipient et qui se décompose plus ou moins rapidement en oxyde de manganèse, avec destruction complète de la matière organique.

L'eau traitée par ce moyen ne contient plus de matières organiques, se trouve privée de tous microorganismes : elle ne contient que de très faibles quantités de carbonate de chaux et des traces d'eau oxygénée qui continue à assurer l'asepsie du liquide.

P. ADAM.

Recherches sur l'azote assimilable et sur ses transformations dans la terre arable; PAGNOUL (*C. R.*, t. **120**, p. 812). — Ces expériences ont été entreprises dans le but de rechercher directement l'azote assimilable dans le sol, les transformations qu'il subit et les pertes qu'il éprouve par entraînement dans le sous-sol.

Elles ont été faites dans des cases carrées, limitées par des lames de zinc, contenant chacune 60 kilogrammes de terres mêlées d'engrais divers et reposant toutes sur le même sous-sol. Ces cases étaient, les unes ouvertes à l'air libre, les autres abritées contre les eaux de pluie. Toutes ont été maintenues sans culture pendant la durée des expériences faites en 1894.

Des échantillons d'une soixantaine de grammes étaient prélevés à l'aide d'une sonde dans toute la profondeur de $0^m,30$ des cases, et 40 grammes étaient soumis à un lavage dans une quantité constante d'eau distillée. On déterminait, dans la dissolution, l'azote sous ses trois états nitrique, nitreux et ammoniacal, en ayant recours le plus souvent aux méthodes colorimétriques, qui seules permettaient de n'opérer que sur de petites quantités de terre, et, par suite, de multiplier les essais. Les résultats obtenus ont d'ailleurs été contrôlés à plusieurs reprises à l'aide des méthodes ordinaires. Voici quelques-uns de ces résultats.

Trois cases, dont les unes avaient reçu des légumineuses enfouies et, le 10 janvier, 300 grammes de tourteaux, ont été maintenues, la première ouverte à l'air libre, les deux autres abritées. Jusqu'au 28 mai les pluies avaient été peu abondantes, les proportions d'azote nitrique s'accroissent dans les trois cases et y sont, à cette date, de 30, 83 et 33 milligrammes pour 100 gr. de terre. Mais du 28 mai au 26 juin, après de fortes pluies dont le total s'élève à 98 millimètres, la proportion d'azote nitrique de la parcelle découverte descend à $1^{mgr},2$ et reste jusqu'en octobre à peine supérieure à ce chiffre. Dans les deux cases abritées, au contraire, elle continue à s'accroître et atteint même dans l'une,

156 milligrammes pour 100 grammes de terre le 11 septembre.

Jusqu'à la fin d'avril, les proportions d'azote ammoniacal et d'azote nitreux sont notables dans les trois cases et atteignent jusqu'à 10 et 11 milligrammes pour 100 grammes de terres. A partir de mai, elles deviennent très faibles, aussi bien dans les cases abritées que dans la case ouverte. Il semble donc que l'azote organique se soit d'abord transformé en azote ammoniacal, puis en azote nitrique, en passant, comme l'a déjà admis M. Müntz, par la forme nitreuse, qui serait un état transitoire et instable de l'azote pour passer de la première forme à la dernière.

La richesse de la terre mise en expérience était, à la fin de l'hiver 1892, en azote total, de 140 milligrammes. Le 11 septembre 1894, un échantillon de 100 grammes, prélevé dans l'une des cases abritées, a été soumis à un lavage complet qui lui a enlevé 156 milligrammes d'azote nitrique, et cette terre ainsi épuisée contenait encore 144 milligrammes d'azote organique. Donc, déduction faite de l'azote introduit à l'état de tourteaux, elle s'était enrichie de 135 milligrammes dans le cours des deux années. La case découverte n'avait pu bénéficier de cet accroissement de richesse qui avait été entrainé à l'état de nitrate.

Deux cases ont reçu à plusieurs reprises de fortes doses, l'une d'azote ammoniacal, l'autre d'azote nitrique. Dans la première on retrouve, après quelques jours, l'azote ammoniacal, puis l'azote nitreux et l'azote nitrique dont la presque totalité disparait ensuite sous l'influence des pluies. Dans la seconde, l'azote nitrique, que l'on retrouve d'abord, disparait aussi rapidement, mais cette case ne fournit plus que des traces à peine appréciables d'azote nitreux.

Une case qui n'avait reçu aucun engrais ne donne que des quantités d'azote nitrique inférieures à 5 milligrammes dans la première période, des quantités presque nulles à partir du 6 juin; l'azote ammoniacal et l'azote nitreux sont représentés par des chiffres inférieurs à 1 milligramme.

La case voisine avait reçu une forte dose de sang desséché; elle donne d'abord des quantités d'azote nitrique qui s'élèvent à plus de 40 milligrammes; le 13 août le chiffre trouvé n'est plus que $1^{mgr},4$. La case est alors abritée et, le 1er septembre, on retrouve déjà plus de 4 milligrammes.

Dans le but de rechercher l'influence de la végétation comme obstacle à ces déperditions d'azote, six pots en grès imperméable, disposés sous forme d'entonnoirs cylindriques pour recevoir l'eau qui s'en écoulait, ont reçu chacun 6 à 7 kilogrammes d'une même terre.

Celle des vases pairs a été laissée nue, celle des vases impairs a été semée en gazon dont plusieurs coupes ont été faites. En octobre, le gazon était devenu chétif, mais les racines devaient avoir acquis un grand développement. Ces terres ont été lavées jusqu'à ce que l'on ait obtenu un demi-litre au-dessous des vases à terre nue et un demi-litre au-dessous des terres gazonnées. L'azote nitrique entrainé a été :

Dans l'eau de lavage des 3 pots à terre nue ..	190mgr
Dans celle des terres gazonnées	0,15

L'azote abandonné par les terres nues était donc entièrement retenu par les terres gazonnées, soit que la plante ait pu emmagasiner dans ses racines l'azote assimilable à mesure qu'il se formait, soit que la présence seule du gazon ait pu arrêter la fermentation nitrique. Cela explique l'enrichissement si rapide en azote des terres gazonnées; elles fixent l'azote qu'elles reçoivent, soit des engrais, soit directement de l'atmosphère et le soustraient ainsi à l'action des eaux pluviales, comme le ferait une terre abritée.

M. Aimé Girard ayant montré qu'une dose massive de sulfure de carbone, suffisante pour tuer les plantes, donnait lieu, pour la récolte suivante, à un accroissement considérable de rendement, on a recherché quelle pouvait être l'influence du sulfure de carbone sur les transformations de l'azote organique en azote assimilable.

Des expériences faites il résulte que le sulfure de carbone n'avait pas tué le ferment nitrique (on avait mis 10cc de sulfure pour 2 kilogr. de terre) il n'avait fait que paralyser son action.

Dans la terre sulfurée, la nitrification commence beaucoup plus tard, mais l'azote nitrique se trouve remplacé avant la nitrification par de l'azote ammoniacal dont la proportion atteint le chiffre exceptionnel de 27 milligrammes pour décroître ensuite lorsque la nitrification se réveille.

De ces expériences, on peut conclure :

1° Les pluies abondantes donnent lieu, sur les terres riches, à un entrainement considérable d'azote nitrique;

2° Les plantes qui recouvrent le sol peuvent empêcher cette déperdition;

3° Le sulfure de carbone, sans tuer le ferment nitrique, arrête momentanément son action.

4° La forme ammoniacale paraît être un état transitoire que prend l'azote organique pour passer à la forme nitrique, et le sulfure de carbone ne fait que l'arrêter momentanément dans cette période de sa transformation;

5° La forme nitreuse serait aussi un état transitoire et instable de l'azote passant de la forme organique à la forme nitrique.

P. ADAM.

Sur la siccativité des matières grasses en général et leur transformation en produits élastiques analogues à la linoxine; Achille LIVACHE (*C. R.*, t. **120**, p. 842). — Suivant Mulder, on appelle linoxine la matière solide et élastique, parfaitement sèche, que fournissent, par oxydation, les huiles siccatives.

On attribue généralement la propriété, pour une huile, de donner de la linoxine comme produit final de l'oxydation, à la présence, soit d'un glycéride particulier, la linoléine, soit de glycérides divers de composition très voisine.

Cependant, si l'on réfléchit que la masse totale de l'huile exposée à l'air se transforme en ce produit solide, on peut bien, à la rigueur, admettre que la linoléine est la cause déterminante de cette transformation, mais il semble évident, d'autre part, que les autres glycérides, l'oléine, la margarine, etc., subissent la même transformation; par suite, on est conduit à se demander si, en l'absence de glycérides analogues à la linoléine, et c'est le cas des huiles non siccatives d'olives, de colza, etc., on ne pourrait pas néanmoins aboutir au même résultat.

L'expérience a montré que, pour les huiles siccatives, la transformation en un produit solide est activée soit par un chauffage prolongé à une température inférieure à celle où commencent à se dégager des produits volatils, soit par l'intervention d'oxydes ou de sels de plomb ou de manganèse. Dans le premier cas, on admet que la chaleur a pour objet d'accélérer la polymérisation des acides gras non saturés et de former des produits complexes absorbant plus rapidement l'oxygène; dans le second cas, les oxydes de plomb et de manganèse jouent le rôle d'intermédiaires, prenant l'oxygène atmosphérique pour l'abandonner au fur et à mesure aux éléments susceptibles de donner de la linoxine.

Ces deux modes de traitements appliqués aux huiles non siccatives ont permis de constater que les huiles ainsi traitées, exposées ensuite à l'air à la température ordinaire, tout en subissant un certain épaississement, n'arrivent pas à sécher après plusieurs mois. Au contraire, si l'on expose ces huiles à l'air à une température plus élevée, on obtient des résultats tout différents.

Des huiles d'olives et de colza, soit prises à l'état naturel, soit préalablement traitées par un mélange de litharge et de borate de manganèse, dans les conditions et les proportions adoptées indus-

triellement, ont été placées dans des capsules ou sur des plaques de verre, de manière qu'elles soient en contact avec l'oxygène atmosphérique par une large surface et maintenues dans une étuve chauffée tantôt à 120°, tantôt à 160°. Dans ces conditions, on voit l'huile s'épaissir et se transformer finalement en un produit parfaitement solide et élastique, complètement identique d'aspect au produit obtenu avec une huile siccative.

En opérant sur des huiles n'ayant subi aucun traitement préalable, on constate qu'à 110° la transformation de l'huile non siccative en couche mince, s'effectuait en trente-six heures ; si l'épaisseur atteint 2 millimètres, l'expérience demande cinq à six jours. A 160° la transformation est un peu plus rapide.

Elle est bien plus rapide encore si les huiles ont été chauffées préalablement avec un mélange de litharge et de borate de manganèse. Dans ces conditions, l'huile d'olive est solidifiée à 160° en sept heures, lorsqu'elle est en couche mince, en trente heures, si l'épaisseur est de 2 millimètres.

Il est donc prouvé que l'oléine ou la margarine qui constituen les huiles non siccatives peuvent se transformer en matière solide. Il en est de même de la stéarine, comme l'a montré une série d'essais faits avec les matières grasses d'origine animale. Seulement, dans ce cas, le temps nécessaire à la transformation est plus long.

Si l'on examine la matière obtenue soit avec les huiles végétales, soit avec les matières grasses animales, on constate qu'elle présente un aspect identique; elle est élastique, transparente, se gonfle sans se dissoudre dans l'éther, le benzène, l'alcool; elle est saponifiable par les alcalis.

En résumé, si la distinction des huiles végétales en huiles siccatives et en huiles non siccatives est exacte, c'est sous la réserve que l'oxydation de ces huiles ne s'effectue qu'à la température ordinaire. Les expériences précédentes montrent que la transformation en un produit élastique analogue à celui fourni par les huiles siccatives peut s'effectuer d'une manière générale pour toutes les matières grasses sans exception, qu'elles soient d'origine animale ou végétale, à condition de les soumettre à une température convenable. La transformation sera plus ou moins longue, suivant la température ou le traitement préalable qu'auront pu subir les matières grasses; mais celles-ci fourniront finalement un produit qui restera solide, même à température élevée, et qui présentera, outre la transparence et l'élasticité, des propriétés chimiques identiques à celles de la linoxine. P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 5 JUIN 1895

Présidence de M. WYROUBOFF, *vice-président.*

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résident :

M. Léon DESFORGES, pharmacien de 1re classe, à Méru (Oise).

M. HALPHEN fait un examen critique des différents procédés employés dans l'analyse des divers corps gras, et discute, en particulier, l'application directe de la méthode de Hübll à l'analyse des graisses animales.

M. BÉHAL présente une note de M. Dupont, sur l'existence d'une matière sulfurée dans l'huile de coton. Cette matière sulfurée existe en proportion notable et est entrainée très lentement par la vapeur d'eau. M. Dupont se propose de rechercher quelle est la fonction chimique du dérivé sulfuré.

MM. CAMBIER et BROCHET font observer que M. Lösekann avait publié avant eux la formule de constitution de l'hexaméthylène-tétramine $Az(CH^2-Az=CH^2)^3$, dans le *Chemiker Zeitung* (1891, t. **14**). Ils s'empressent de faire cette rectification.

M. BURCKER présente une note de M. Georges sur la recherche de l'alunage des vins.

La Société a reçu :

Un opuscule de M. C. Carrez, intitulé : *Tableaux d'analyse qualitative des sels ;*

Une notice de M. Gluchsmann, intitulée : *Ueber die sog. kunstlichen Mineralwasser.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

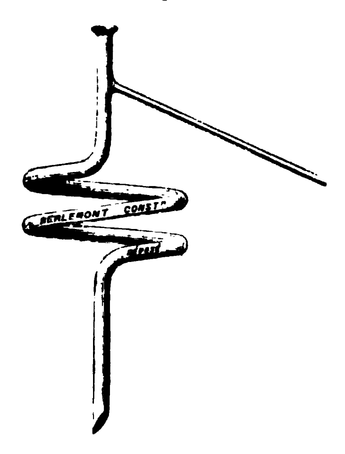
CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

N° 115. — Nouveau tube à distillations fractionnées modifié par M. Lebel; présenté par M. G. BERLEMONT.

J'ai construit sur les indications de M. Lebel ce nouveau modèle de tube.

C'est une sorte de serpentin de Schlœsing modifié, cette forme présente l'avantage sur les serpentins à spires de permettre de réduire la hauteur et d'avoir une grande surface de refroidissement.

Le principe reste le même que dans les colonnes à boules, la



pente donnée au tube permet aux liquides condensés de redescendre et les vapeurs montantes sont constamment entourées de liquide.

Les résultats obtenus avec ce tube sont sensiblement les mêmes qu'avec les colonnes.

J'ai distillé avec un de ces tubes du pétrole ordinaire et j'ai pu pousser la distillation jusqu'à 298° sans l'envelopper et sans la moindre trace d'engorgement; M. Lebel a, de son côté, séparé des corps entre 120 et 148° d'une façon très nette.

Cet appareil représente donc un grand avantage sur les colonnes à boules puisque, donnant les mêmes résultats, il est moins fragile et moins encombrant; en effet, le nouveau tube équivalant à une colonne de 4 boules, est représenté par une hauteur de 30 centimètres et pour une colonne de 6 boules par 36 centimètres; ce qui permet de lire très facilement au thermomètre. Son nettoyage est également très facile et les paniers de platine sont supprimés, ce qui, au point de vue pécuniaire, est également un avantage.

Nous avons aussi essayé en dernier lieu d'employer l'appareil pour les distillations dans le vide et les résultats ont été parfaits.

N° 116. — Nouvelles recherches sur les chaleurs de combinaison du mercure avec les éléments; par M. Raoul VARET.

Dans un précédent travail, j'ai déterminé la chaleur de combinaison du mercure avec l'iode en dissolvant ce métal dans une solution concentrée d'iode dans l'iodure de potassium. L'état initial et l'état final étant parfaitement définis, les causes de grosses erreurs se trouvent écartées. Mais, dans les conditions où je l'ai appliquée, cette méthode manque de sensibilité; il suffit, en effet, dans chacune des déterminations effectuées, d'une différence de 0°,002 dans l'évaluation des élévations de température pour faire varier le résultat final de $0^{Cal},4$.

Aussi, ayant préparé les principaux sels mercureux dans un grand état de pureté, j'ai mis cette circonstance à profit pour instituer de nouvelles expériences.

Dans un premier essai, on fait agir sur le sel mercureux mis en œuvre un excès d'iodure de potassium dissous. Il y a précipitation à l'état métallique de la moitié du mercure.

Dans une seconde expérience, on emploie la même solution d'iodure alcalin, mais additionnée d'iode; dans ce cas tout le mercure est transformé en iodure mercurique.

En tenant compte de la chaleur de dissolution de l'iode dans l'iodure de potassium et des actions réciproques qui s'exercent entre les sels dissous, on peut calculer rigoureusement la chaleur de combinaison du mercure avec l'iode

$$1\left\{\begin{array}{ll} Hg^2I^2 \text{ jaune sol.} + 12{,}5KI \text{ diss.} & {}^{Cal} \\ \quad = Hg \text{ liq.} + HgI^2 \text{ diss.} + 12{,}5KI \text{ diss. dégage} \ldots\ldots\ldots & +1{,}95 \\ Hg^2I^2 \text{ sol.} + 12{,}5KI \text{ diss.} + 5I \text{ diss.} & \\ \quad = 2HgI^2 \text{ diss.} + 3I \text{ diss.} + 12{,}5KI \text{ diss. dégage} \ldots\ldots\ldots & +32{,}95 \end{array}\right.$$

Sachant que la dissolution de l'iode dans l'iodure de potassium

étendu absorbe $0^{Cal},2$ et que la dissolution de l'iodure mercurique dans les mêmes conditions dégage $5^{Cal},6$ on en déduit :

		Cal
	Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 rouge sol. dégage	+25,2
2	$HgBr^2$ sol. + 12,5KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + 10,5KI diss. + 2KBr diss. dég.	+12,4
	$HgBr^2$ sol. + 12,5KI diss. + 5I diss. = $2HgI^2$ diss. + 3I diss. + 10,5KI diss. + 2KBr diss. dég.	+43,2
	Différences des actions réciproques des sels dissous dans les deux essais	+ 0,1

On en conclut :

		Cal
	Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 rouge sol. dégage	+24,9
3	$HgCl^2$ sol. + 12,5KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + 10,5KI diss. + 2KCl diss.	+20,4
	$HgCl^2$ sol. + 12,5KI diss. + 5I diss. = $2HgI^2$ diss. + 10,5KI diss. + 2KCl diss. + 3I diss.	+51,5
	Différence des actions réciproques des sels dissous	+ 0,1

D'où l'on tire :

		Cal
	Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 rouge sol. dégage	+25,2
4	Hg^2SO^4 sol. + 12,5KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + K^2SO^4 diss. + 10,5KI diss.	+44,1
	Hg^2SO^4 sol. + 12,5KI diss. + 5I diss. = $2HgI^2$ diss. + 3I diss. + 10,5KI diss. + K^2SO^4 diss.	+75,0
	Différence des actions réciproques des sels dissous	+ 0,1

D'où l'on déduit :

		Cal
	Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 rouge sol. dégage	+25,0
5	$Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ sol. + 12,5KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + $2KC^2H^3O^2$ diss. + 10,5KI diss.	+36,6
	$Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ sol. + 12,5KI diss. + 5I diss. = $2HgI^2$ diss. + $2KB^2H^3O^2$ diss. + 10,5KI diss. + 3I diss.	+67,7
	Différence des actions réciproques des sels dissous	+ 0,1

D'où l'on conclut :

		Cal
	Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 rouge sol	+25,2
6	$Hg^2(AzO^3)^2$ diss. + AzO^3H diss. + 12,5KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + $2KAzO^3H$ diss. + 10,5KI diss.	+46,4
	$Hg^2(AzO^3)^2$ diss. + AzO^3H diss. + 5I diss. + 12,5KI diss. = $2HgI^2$ diss. + $2KAzO^3$ diss. + AzO^3H diss. + 3I diss. + 10,5KI diss.	+77,7
	Différence des actions réciproques des sels dissous	+ 0,2

D'où l'on déduit :

	Cal
Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 rouge sol	+25,3
7 { $Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. + 12,5KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + $2KAzO^3$ diss. + 10,5KI diss. + $2H^2O$ liq..............	+33,5
$Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. + 12,5KI diss. + 5I diss. = $2HgI^2$ diss. + $2KAzO^3$ diss. + 10,5KI diss. + 3I diss. + $2H^2O$ liq....	+64,8
Différence des actions réciproques des sels dissous........	+ 0,2

D'où l'on conclut :

	Cal
Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 sol. rouge dégage................	+25,3

J'adopterai comme moyenne générale

	Cal
Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 rouge sol. dégage................	+25,2

Ces résultats m'ont conduit à reprendre certains points de mes premières expériences (en particulier les mesures des chaleurs de dilution), en me plaçant dans des conditions plus favorables. Mes nouvelles déterminations m'ont fourni des valeurs plus élevées de $0^{Cal},3$ que les premières. Je donnerai du reste des détails dans un mémoire plus étendu. On a alors, pour la dissolution du mercure dans l'ioduré de potassium ioduré, la valeur moyenne $30^{Cal},9$ d'où l'on déduit pour la formation de l'iodure mercurique rouge solide la valeur $25^{Cal},1$.

Chaleur d'oxydation du mercure. De ces résultats et de ceux que j'ai obtenus précédemment, pour la chaleur de bromuration du mercure, on déduit, en utilisant les valeurs obtenues par M. Berthelot pour la neutralisation des hydracides par l'oxyde de mercure

Hg liq. + O gaz = HgO sol. jaune ou rouge dégage........ $+21^{Cal},5$

En résumé on a, pour les chaleurs de combinaison du mercure avec les principaux éléments, les valeurs suivantes :

		Cal
Hg liq. + Cl^2 gaz = $HgCl^2$ sol. dégage......................		+53,3
Hg liq. + Br^2 liq. = $HgBr^2$ sol. dégage.....................		+40,6
Hg liq. + I^2 sol. = HgI^2 sol.	rouge dégage................	+25,2
	jaune dégage................	+22,2
H6 liq. + O gaz = HgO sol. (jaune ou rouge) dégage.........		+21,5

N° 117. — Sur les transformations isomériques des sels de mercure; par M. Raoul VARET.

Dans un précédent travail j'ai montré que la transformation de l'oxyde jaune de mercure en oxyde rouge ne donnait lieu à aucun

effet thermique appréciable. M. Fabre ayant constaté que la formation du séléniure de mercure cristallisé dégageait $+3^{Cal},96$ de plus par molécule que celle du même composé à l'état amorphe, il était intéressant d'étudier le phénomène thermique correspondant à la transformation du sulfure mercurique noir en sulfure rouge, soit amorphe, soit cristallisé. Pour évaluer avec rigueur la chaleur dégagée par les métamorphoses réciproques de ces composés isomériques, il est nécessaire de réaliser un état final toujours identique, ce à quoi je suis parvenu en dissolvant les diverses variétés de sulfure mercurique dans une solution saturée de monosulfure de sodium dans une lessive de soude de densité égale à 1,4. J'ai ainsi trouvé vers 15° que :

	Cal
La dissolution du sulfure noir amorphe dégageait............	+2,65
— — rouge amorphe dégageait...........	+2,41
— — rouge cristallisé dégageait..........	+2,35

D'où l'on conclut :

	Cal
HgS noir amorphe en devenant HgS rouge amorphe dégage ..	+0,24
HgS noir amorphe en devenant HgS rouge cristallisé dégage .	+0,30
HgS rouge amorphe en devenant HgS rouge cristallisé dég...	+0,06

En résumé on a pour les métamorphoses réciproques des sels de mercure dans leurs états isomériques :

	Cal
HgI^2 jaune cristallisé en devenant HgI^2 rouge cristallisé dég..	+3,0
Hg^2I^2 vert-jaune amorphe en devenant Hg^2I^2 jaune amorphe dég.	+0,3
HgO jaune amorphe en devenant HgO rouge amorphe dég. ...	+0,0
HgS noir amorphe en devenant HgS rouge amorphe dégage ..	+0,24
HgS noir amorphe en devenant HgS rouge cristallisé dégage .	+0,30
HgS rouge amorphe en devenant HgS rouge cristallisé dég...	+0,06
HgSe amorphe en devenant HgSe cristallisé dégage..........	+3,96

N° 118. — Procédé de séparation de la chaux d'avec la strontiane ou la baryte ; par M. J. DUPASQUIER.

Le procédé que nous proposons peut, jusqu'à un certain point, servir à déterminer les proportions relatives des trois éléments en présence, mais s'applique surtout à la séparation de la chaux d'avec l'un ou l'autre des deux oxydes, strontiane ou baryte.

Il est basé sur ce fait que la chaux, à l'état de sel soluble ou de sulfate, est intégralement transformée en tartrate dans un liquide enfermant un tartrate ou un bitartrate alcalin et un sulfate soluble, ndis que les sels solubles des deux autres métaux sont, dans les

mêmes conditions, transformés en sulfates insolubles. Leur séparation est ainsi rendue facile par suite de la solubilité du tartrate de chaux dans les acides minéraux dilués.

Le mode opératoire peut varier légèrement, suivant que l'on aura affaire à un mélange de chaux et de baryte, ou de chaux et de strontiane, ou bien encore des trois corps ensemble, et suivant les proportions relatives de ces corps.

Chaux et baryte. — Les deux oxydes peuvent être à l'état de sulfates ou de sels solubles. Dans ce dernier cas, la solution qui les renferme devra être neutre ou très faiblement acide. On y ajoute, en quantité suffisante, une solution à 10 0/0 de tartrate neutre d'ammoniaque, renfermant un même poids de sulfate d'ammoniaque, et l'on porte au bain-marie pendant une heure. On obtient un précipité au sein du liquide. Ce précipité renferme toute la baryte, à l'état de sulfate, et une grande partie de la chaux, à l'état de tartrate. On le sépare, avec autant de soin que possible, par décantation, on filtre et on le lave à l'eau chaude dans le vase où il s'est formé, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de sels ammoniacaux. Il en est de même du filtre et de son contenu. On le traite alors à chaud par l'acide chlorhydrique dilué (6 à 8 gouttes HCl concentré pour une quantité de chaux ne dépassant pas $0^{gr},200$) et l'on fait passer ce liquide sur le filtre, pour dissoudre les faibles quantités de tartrate de chaux qui ont pu être entraînées par l'eau de décantation. Le filtre retient le sulfate de baryte qui n'a plus qu'à être lavé, séché, calciné et pesé. La solution chlorhydrique qui s'écoule, contenant la chaux primitivement précipitée à l'état de tartrate, est traitée par l'oxalate d'ammoniaque, comme d'habitude.

Le liquide où s'est effectué le traitement par les sels ammoniacaux renferme une petite proportion de chaux, que l'on précipite de la même façon par l'oxalate d'ammoniaque. Les deux précipités d'oxalate de chaux donnent toute la chaux.

Il ne serait pas prudent de mélanger cette solution et la précédente pour ne faire qu'une précipitation, parce que ce mélange pourrait donner lieu à la formation de sulfate de chaux.

Chaux et strontiane. — Il convient, pour la séparation exacte de la chaux et de la strontiane, d'apporter au mode opératoire ci-dessus une légère modification, causée par la solubilité du sulfate de strontiane dans les liqueurs acides.

Les deux oxydes sont, comme précédemment, traités au bain-marie, par la solution des sels ammoniacaux.

On obtient :

A. Un précipité qui renferme la plus grande partie de la chaux, à l'état de tartrate, et sensiblement toute la strontiane, à l'état de sulfate, car la perte que l'on subit de cette substance, dans ces conditions, est tout à fait négligeable.

B. Un liquide qui contient le reste de la chaux.

Le précipité A est traité, comme dans le cas de la baryte, par l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout le tartrate de chaux, et une quantité de sulfate de strontiane dont il convient de tenir compte.

Pour cela, le liquide chlorhydrique est neutralisé exactement par l'ammoniaque, en présence d'une petite quantité de tartrate d'ammoniaque, et abandonné à cristallisation pendant vingt-quatre heures. Le tartrate de chaux qui se forme est pur, il est jeté sur un filtre et lavé. Le liquide qui s'écoule et les eaux de lavage sont additionnés de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, puis de deux volumes d'alcool. Le sulfate de strontiane en solution se trouve précipité à l'état de pureté. On le réunit à celui obtenu précédemment et l'on a, sur le même filtre, toute la strontiane du mélange.

La chaux se trouve, en partie dans le précipité de tartrate de chaux, en partie dans le liquide B et dans la solution hydro-alcoolique. Cette dernière solution est évaporée pour chasser l'alcool, puis réunie au liquide B, et la chaux est dosée sur l'ensemble. Le tartrate de chaux est lui-même transformé en carbonate et pesé à cet état.

Dans une série d'analyses où les quantités de chaux varieraient dans de faibles limites, on pourrait, en opérant avec des dilutions bien déterminées, établir, une fois pour toutes, la correction à faire intervenir par suite de la solubilité du sulfate de strontiane dans la solution chlorhydrique du tartrate de chaux.

Si l'on se trouve en présence de faibles quantités de strontiane, mélangées à beaucoup de chaux, on devra d'abord éliminer la plus grande partie de cette dernière, en additionnant la solution des deux oxydes, de tartrate d'ammoniaque seul. Le tartrate de strontiane reste en solution, s'il n'est pas en trop grande quantité et si la dilution est suffisante.

Il serait facile, du reste, si l'on craignait d'en avoir dans le précipité de tartrate de chaux, de dissoudre celui-ci dans l'acide chlorhydrique dilué et de le faire cristalliser après neutralisation. Le nouveau liquide serait alors réuni au premier.

Dans le liquide, on précipite la strontiane par un excès de sul

fate d'ammoniaque, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique.

Cette modification s'applique également dans le cas de petites quantités de baryte mélangées à beaucoup de chaux.

Chaux, strontiane et baryte. — On effectue la précipitation des trois oxydes, préalablement dissous, au moyen d'un volume déterminé d'une solution de tartrate et de sulfate d'ammoniaque dont on connaît exactement la teneur en acide sulfurique.

Le liquide filtré contient tout l'acide sulfurique ajouté, moins ce qui est entré en combinaison avec la baryte et la strontiane. Ce liquide est divisé en deux parties. Dans l'une, on dose la petite quantité de chaux dissoute à l'état de tartrate, et dans l'autre partie, l'acide sulfurique restant, qui indiquera, par différence avec l'acide sulfurique total, la quantité contenue dans le précipité.

Le tartrate de chaux et les deux sulfates sont traités comme dans le cas d'un mélange de chaux et de strontiane. On a finalement, d'une part, la quantité de chaux, d'autre part, le poids total des deux sulfates mélangés.

Connaissant le poids de ces sulfates et la quantité d'acide sulfurique qu'ils renferment, on déduit la proportion relative de ses deux composants.

Cette méthode d'analyse indirecte n'est pas applicable dans le cas où l'un des deux oxydes, baryte ou strontiane, se trouve en très faible quantité par rapport à l'autre. Il est nécessaire, dans ce dernier cas, de séparer d'abord la baryte, au moyen du bichromate de potasse, en usant des précautions indiquées récemment par M. Baubigny.

CHIMIE ORGANIQUE.

N° 119. — Action des halogènes sur l'alcool méthylique; par M. A. BROCHET.

En 1847, Bouis (1) fit réagir le chlore sur l'esprit de bois, il obtint ainsi une série de produits, parmi lesquels il identifia les acétones tri et tétrachlorées. Le composé qu'il obtint en premier, et auquel il donna le nom de chloromésitate de méthylène, était solide et imprégné d'une huile présentant à peu près la même composition. Il importe de remarquer que Bouis semble avoir entrevu le méthylal dans ces réactions, mais sans l'avoir isolé ; il admet, en effet, sa formation aux dépens de l'alcool méthylique,

(1) Bouis, *Ann. Chim. Phys.*, 3ᵉ série, t. **21**, p. 111.

par l'action du chlore, lequel, continuant à réagir, transforme ce méthylal en chloromésitate de méthylène, avec dégagement d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique.

En 1861, S.-Cloez (1), par l'action du chlore et du brome sur ce même esprit de bois, arriva à deux corps solides qu'il désigna sous le nom de parachloralide et de parabromalide ; il identifia ce dernier composé avec le bromoxaforme que Cahours (2) avait obtenu en faisant réagir le brome sur les citrates alcalins et voulut voir dans ces produits l'acétate de méthyle pentachloré et l'acétate de méthyle pentabromé.

Steiner (3) qui avait obtenu du bromoxaforme par action du brome sur l'acétate de méthyle à 150°, confirma cette hypothèse.

Par contre, Staedler (4), en traitant diverses substances organiques, notamment l'acide citrique, l'acétone, etc., par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, obtint de l'acétone pentachlorée C^3HCl^5O et émit l'hypothèse que l'alcool méthylique employé par Bouis renfermait de l'acétone.

Enfin, en 1864, Mulder (5) admit l'identification du bromoxaforme avec l'acétone pentabromé.

La question de l'action des halogènes sur l'alcool méthylique était donc assez confuse, et la nature des corps obtenus fort mal élucidée.

En 1874, M. Grimaux (6) éclaircit la partie de ces recherches concernant le bromoxaforme ou parabromalide, et montra que ce produit était bien l'acétone pentabromée. Le brome n'attaquant d'ailleurs pas à froid et à la lumière diffuse l'alcool méthylique et l'acétate de méthyle, ce dernier est détruit à 150°, en donnant un mélange d'acide bromacétique et de bromure de méthyle.

M. Grimaux appuya l'hypothèse de Staedler, d'après laquelle la formation de dérivés de l'acétone, dans l'action des halogènes sur l'esprit de bois, provenait de la préexistence de cette acétone, en grande quantité, dans le produit employé par les divers auteurs.

A la suite de recherches que je poursuis depuis un certain temps, recherches relatives à l'action du chlore sur les alcools de la série grasse, j'ai été amené à étudier, non seulement l'action du chlore, mais également celle du brome et de l'iode sur l'alcool méthylique.

(1) S. Cloez, *Comptes rendus*, t. **53**, p. 1120.
(2) Cahours, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **19**, p. 488.
(3) Steiner, *D. ch. G.*, t. **7**, p. 504.
(4) Staedler, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **111**, p. 277.
(5) Mulder, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. **91**, p. 472.
(6) Grimaux, *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. **22**, p. 22.

I. — *Action du chlore sur l'alcool méthylique.*

L'alcool méthylique à 99°,5 n'est attaqué que très lentement à la lumière diffuse par le chlore sec ; au soleil, le liquide se colore en jaune dès les premiers instants, mais l'attaque, une fois commencée, se continue très bien. Le chlore humide agit d'une façon très régulière à une lumière assez vive, mais sans exiger l'exposition directe aux rayons solaires ; le liquide reste cependant légèrement coloré en jaune pendant tout le temps de l'opération ; malgré cela, l'absorption du gaz est totale ; c'est dans ces conditions que je me suis placé.

Pour éviter l'échauffement, le flacon dans lequel se faisait la chloruration était placé dans un courant d'eau froide, ainsi que deux laveurs destinés à condenser les gaz solubles qui pouvaient se former.

Dans une opération faite comme il vient d'être décrit, 400 grammes d'alcool méthylique ont absorbé près de 1 kilogramme de chlore.

En outre, pendant tout le temps de l'opération, il se dégage un courant régulier de gaz insolubles, qui seront étudiés ultérieurement.

Dès le début, le liquide augmente de volume (1/5 environ), mais dès qu'il est saturé d'acide chlorhydrique, celui-ci entraîne une grande partie du contenu du vase qui se trouve, finalement, réduit aux deux tiers du volume primitif. La quantité de chlore nécessaire est considérable et, finalement, le liquide se sépare en deux couches.

La couche supérieure, 130 grammes, est un mélange d'aldéhyde formique, d'eau, d'alcool inattaqué et d'acide chlorhydrique.

La couche inférieure, 370 grammes, chauffée légèrement dans le vide, pour la débarrasser de l'humidité, de l'acide chlorhydrique et du peu d'alcool qu'elle pouvait contenir, a été fractionnée à la pression atmosphérique ; la portion principale distillait entre 100 et 110, en se décomposant légèrement, avec dépôt de trioxyméthylène dans le tube du réfrigérant. Cette décomposition était due à des traces d'humidité.

L'analyse de ce liquide a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^4Cl^2O$.
C	21.4	20.9
H	3.6	3.5
Cl	60.9	61.7
O	14.1	13.9

Ce produit répond à la formule $C^2H^4Cl^2O$, c'est l'oxyde de méthyle dichloré symétrique

$$CH^2Cl\text{-}O\text{-}CH^2Cl$$

déjà obtenu par Regnault et Tischtschenko et dernièrement par M. de Sonnay en faisant réagir le chlore sur l'oxyde monochloré.

Les propriétés physiques que j'ai trouvées s'accordent avec celles indiquées précédemment; j'ajouterai l'indice de réfraction

$$n_D \text{ à } 21° = 1.435.$$

L'oxyde de méthyle dichloré est décomposé par l'eau et les alcalis en aldéhyde formique et acide chlorhydrique ; avec l'ammoniaque, il donne de l'hexaméthylèneamine ; les alcools méthylique et éthylique réagissent déjà à froid en donnant du méthylal et de l'éthylal.

La constitution de ce composé a été déterminée quantitativement de la façon suivante : Un certain poids a été décomposé par l'eau, au bain-marie ; pour éviter les pertes, le tube où se faisait l'opération avait été scellé, au préalable. La teneur en acide chlorhydrique était ensuite déterminée volumétriquement, puis la prise d'essai, additionnée de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le liquide redevenait acide, un nouveau dosage opéré de la même façon, avec le méthylorange comme indicateur, donnait la quantité d'aldéhyde formique (1) correspondante à l'acide chlorhydrique mis en liberté.

Le volume d'alcali nécessaire pour produire la neutralisation a été trouvé sensiblement le même dans les deux cas, ce qui montre bien que cet oxyde de méthyle dichloré se dédouble d'après l'équation

$$CH^2Cl.O.CH^2Cl + H^2O = 2CH^2O + 2HCl.$$

Mode de formation de l'oxyde dichloré symétrique — Le produit principal qui semble résulter de l'action du chlore sur l'alcool méthylique est donc l'aldéhyde formique. En 1873, M. L. Henry (2), étudiant l'action des oxydants sur l'alcool, admit l'hypothèse que sa transformation en aldéhyde acétique se faisait par l'intermédiaire d'un composé mixte.

Dans le cas de l'oxygène, par exemple, il se forme le glycol dissymétrique

$$CH^3.CH{<}^{H}_{OH} + O = CH^3\text{-}CH{<}^{OH}_{OH}.$$

et, dans le cas du chlore, l'alcool chloréthylique

$$CH^3.CH{<}^{H}_{OH} + Cl^2 = CH^3.CH{<}^{Cl}_{OH} + HCl.$$

(1) Cambier et Brochet, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **13**, p. 402.
(2) L. Henry, *D. ch. G.*, t. **6**, p. 744.

Ces produits, par perte d'eau ou d'acide chlorhydrique, fournissent l'aldéhyde.

On peut donc admettre, dans le cas de l'alcool méthylique, une transformation analogue, l'alcool chlorométhylique $Cl.CH^2.OH$ a d'ailleurs été signalé par Lösekann (1), qui l'obtenait par une réaction inverse, action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde formique en solution.

Quant à la transformation de cet alcool chlorométhylique en oxyde de méthyle dichloré dissymétrique, elle est due tout simplement à l'action déshydratante de l'acide chlorhydrique

$$\begin{matrix} CH^2 < \begin{matrix} Cl \\ O\,\vdots H \end{matrix} \\ CH^2 < \begin{matrix} \vdots OH \\ Cl \end{matrix} \end{matrix} = CH^2Cl.O.CH^2Cl + H^2O.$$

Ce produit ne se forme, en effet, que lorsque la solution est sursaturée d'acide chlorhydrique.

Le chlore se comporte donc différemment avec l'alcool méthylique et avec les autres alcools de la série grasse ; en effet, avec ceux-ci, il se forme une aldéhyde monochlorée, comme cela a été indiqué pour les alcools éthylique et isobutylique (2), et comme je l'ai vérifié également avec les alcools propylique et amylique (expériences inédites).

La formation d'une aldéhyde chlorée analogue n'étant d'ailleurs pas possible avec l'alcool méthylique, celui-ci ne renfermant qu'un atome de carbone.

De plus, cette aldéhyde monochlorée, ou plutôt l'alcool dichloré correspondant, s'unit, par perte d'eau, avec l'alcool inattaqué en excès et sous l'action déshydratante de l'acide chlorhydrique, pour donner un oxyde dichloré dissymétrique

$$\begin{matrix} C^nH^{2n}Cl.CH < \begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \\ C^nH^{2n+1}.CH < \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \end{matrix} = \begin{matrix} C^nH^{2n}Cl.CHCl \\ C^nH^{2n+1}.CH^2 \end{matrix} > O + H^2O$$

Il n'en est pas de même avec l'alcool méthylique qui devrait donner l'oxyde de méthyle monochloré

$$CH^2Cl.O.CH^3,$$

(1) Lösekann, *Chemiker Zeitung*, t. **14**, p. 1403.

(2) Brochet, *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **11**, p 635

ce composé se formant d'ailleurs très bien par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique à 40 0/0, comme cela a été indiqué par MM. L. Henry, de Sonnay et Favre. J'ai pensé que ce fait pouvait tenir à une question de dilution, l'oxyde de méthyle chloré étant peut-être suffisamment soluble, en présence d'acide chlorhydrique, dans le produit très riche en alcool méthylique, et insoluble dans le mélange additionné d'eau ; à cet effet, j'ai employé un alcool dilué à 60 0/0, mais, dans ce cas encore, je n'ai eu jusqu'ici que de l'oxyde dichloré.

Il est à remarquer que l'action du chlore est beaucoup plus énergique avec l'alcool étendu qu'avec le produit anhydre ; il faut faire passer le courant gazeux très lentement. Il se produit des explosions violentes et nombreuses, même lorsque l'appareil est simplement placé à la lumière diffuse ; d'autres fois, la combinaison se fait avec flamme, au sein même du liquide ; il se dépose alors du noir de fumée ; la chloruration est, dans ce cas, assez désagréable et assez difficile à diriger. On obtient également des gaz combustibles analogues à ceux dont j'ai déjà parlé.

Étude des gaz formés pendant l'opération. — L'eau des flacons laveurs est rapidement saturée d'acide chlorhydrique ; elle renferme, en outre, une quantité assez notable d'aldéhyde formique, un peu d'alcool méthylique et du chlorure de méthyle assez soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique ; outre ces produits, il se forme d'une façon très régulière des gaz insolubles, brûlant avec une flamme bordée de vert ; cette coloration est due à un peu de chlorure de méthyle, facile à éliminer par lavage à l'eau et à l'alcool.

Ces gaz troublent l'eau de baryte ; agités avec de la potasse, il y a une absorption notable, due à l'acide carbonique ; différentes prises de gaz m'ont donné des chiffres variant de 5 à 30 0/0.

Le gaz restant se dissout en grande partie dans le chlorure cuivreux acide, dans des limites variant de 50 à 80 0/0.

Ce gaz est de l'oxyde de carbone, dont j'ai vérifié l'identité.

1° Par sa combustion avec flamme bleue, sans donner d'eau ;

2° Par son absorption au moyen du chlorure cuivreux acide ;

3° Par l'analyse eudiométrique du gaz extrait du chlorure cuivreux acide. 2 volumes de gaz ont exigé 1 volume d'oxygène pour donner 2 volumes CO^2 ;

4° Par l'étude spectroscopique de l'hémoglobine agitée avec ce gaz ; les deux bandes d'absorption caractéristique persistant après contact prolongé avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

La production de ces gaz n'est pas négligeable ; la chloruration, dans l'exemple précité, a duré quarante heures, et il se forme ainsi près de 1 litre de gaz insoluble par heure.

On peut attribuer la présence de ces gaz à l'action du chlore sur l'aldéhyde formique, avec formation d'aldéhyde formique dichlorée $COCl^2$ (chlorure de carbonyle) et peut-être monochlorée CHClO ; ces produits se décomposent au contact de l'eau, d'après les équations

$$CHOCl = CO + HCl,$$

$$COCl^2 + H^2O = CO^2 + 2HCl.$$

Il doit se former également du chlorocarbonate de méthyle, résultant de l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'alcool méthylique ; d'ailleurs, l'odeur du chlorure de carbonyle et de ses composés se retrouve dans presque toutes les chlorurations d'alcool dans certaines conditions.

D'autre part la production d'oxyde de carbone est peut-être due plus simplement à une déshydrogénation de l'aldéhyde.

Action du chlore à chaud sur l'alcool méthylique. — L'alcool méthylique est miscible à froid avec l'oxyde de méthyle monochloré et avec le dichloré ; le mélange s'échauffe peu à peu, et il se forme du méthylal ; cette transformation n'a pas lieu lorsque le mélange est maintenu à froid, en présence d'acide chlorhydrique qui empêche la réaction de se produire. C'est pour cette raison que l'oxyde de méthyle dichloré peut se former par l'action du chlore, sans méthylal. Mais si, au lieu de maintenir le vase où se fait l'opération dans un courant d'eau froide, on laisse le liquide s'échauffer, l'action de la chaleur, d'une part, et d'autre, la teneur plus faible en acide chlorhydrique, permettent la formation de méthylal.

La transformation de l'oxyde de méthyle chloré en méthylal est aisée à formuler :

$$CH^2Cl.O.CH^3 + CH^3OH = CH^2{<}^{OCH^3}_{OCH^3} + HCl.$$

Si même la température est assez élevée, cet acide chlorhydrique donne directement du chlorure de méthyle.

L'oxyde de méthyle chloré n'est, d'ailleurs, dans ces conditions, qu'un terme de passage ; on sait, en effet, qu'en chauffant un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique commerciale avec un peu d'acide chlorhydrique, ou un corps susceptible d'en fournir, on obtient du méthylal. Cette transformation a d'ailleurs lieu à chaud, en présence d'autres acides.

Le chlore, agissant à chaud sur l'alcool méthylique, se combine souvent avec flamme, même à une lumière très diffuse ; il se forme de grandes quantités de chlorure de méthyle, de l'acide carbonique et un peu d'oxyde de carbone.

II. — *Action du brome sur l'alcool méthylique.*

Ainsi que l'a indiqué M. Grimaux, en 1874 (*loc. cit.*), le brome n'attaque pas, à froid et à la lumière diffuse, l'alcool méthylique. Lorsque l'on mélange les deux liquides, il se produit un échauffement assez considérable, pouvant aller jusqu'à l'ébullition, mais qui parait être le fait d'une simple combinaison moléculaire.

Au soleil, il y a une attaque excessivement faible ; un flacon contenant, pour 100 grammes d'alcool, 40 grammes de brome, a été abandonné ainsi pendant deux mois ; au bout de ce temps, le quart du brome était transformé en acide bromhydrique, ce qui ne correspondait d'ailleurs qu'à une quantité excessivement minime de l'alcool.

A chaud, en tubes scellés, l'attaque est encore presque négligeable à 100°, à 130-150°, elle est complète. Le liquide décoloré se trouve séparé en deux couches; la couche supérieure (le quart environ dans le cas de 1 partie Br pour 2 parties CH^4O) est une solution d'acide bromhydrique renfermant un peu d'aldéhyde formique; la couche inférieure est formée presque exclusivement de bromure de méthyle. Dans les premiers gaz qui se dégagent, on peut caractériser et doser l'acide carbonique et une faible quantité d'oxyde de carbone à côté de l'éther bromhydrique.

III. — *Action de l'iode sur l'alcool méthylique.*

L'iode n'a aucune action à froid sur l'alcool méthylique, une solution abandonnée pendant un an dans un endroit exposé au soleil ne renferme, au bout de ce temps, pas trace d'acidité.

En tube scellé, à 100°, l'action est nulle, elle est très faible à 150° ; à 180°, les tubes renferment une pression considérable, mais je n'ai pu arriver à décolorer ainsi un mélange de 5 parties d'alcool méthylique et une partie d'iode.

Étant donné les poids moléculaires des corps en présence, on voit donc que la quantité d'alcool attaqué est insignifiante, il y a formation d'anhydride carbonique et d'acide iodhydrique, lequel donne un peu d'iodure de méthyle ; mais la propriété la plus singulière de l'acide, dans ces conditions, est de déshydrater la majeure partie de l'alcool méthylique pour donner de l'oxyde de méthyle.

Les tubes refroidis dans un mélange d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude renferment encore une certaine pression ; dans les premières portions du gaz, on peut doser l'acide carbonique ; en retirant le tube du mélange réfrigérant, le liquide distille lentement et l'oxyde de méthyle se dégage ; on peut le caractériser facilement par sa solubilité dans l'eau (37 volumes) et surtout dans l'acide sulfurique (600 volumes), où il est aisé de le recueillir.

Ce gaz renferme l'iodure de méthyle entraîné et qui se trouve en quantité excessivement faible.

L'analyse eudiométrique a donné le résultat suivant :

$$8^{cc}\text{ gaz} + 23^{cc},2\ O = 15^{cc},6\ CO^2$$

$$(CH^3)^2O + 6O = 2CO^2 + 3H^2O.$$

2 volumes. 6 volumes. 4 volumes.

Il s'est déposé sur les parois de l'eudiomètre un peu de poussière jaunâtre, formée probablement d'iodure mercureux provenant de l'iodure de méthyle.

En réchauffant plusieurs fois les tubes scellés, on arrive à transformer presque tout le produit en oxyde et il ne reste finalement qu'une solution aqueuse d'acide iodhydrique.

Pour m'assurer si la formation d'oxyde de méthyle était bien due à la présence d'acide iodhydrique, j'ai chauffé en tube scellé, à la même température, un mélange de 1 partie d'une solution saturée d'acide avec 10 parties d'alcool méthylique ; la presque totalité de l'alcool a pu ainsi être transformée en oxyde de méthyle.

N° 120. — Préparation des amines de la série grasse ; par M. A. TRILLAT.

Plusieurs notes concernant les amines de la série grasse et spécialement leurs préparations, sont parues ces derniers temps dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*. Dans le numéro du 20 mai, MM. Brochet et Cambier donnent une méthode de préparation de la méthylamine en prenant l'hexaméthylèneamine ou le mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque comme point de départ.

A propos de toutes ces communications, je crois utile de faire les observations suivantes, concernant spécialement la préparation de la monométhylamine ; l'influence de l'hydrogénation dans la réaction ; la préparation de l'éthylamine.

1° *Préparation de la monométhylamine.*

La préparation de la monométhylamine et des amines de la série grasse, en partant du mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque ou de l'hexaméthylèneamine, est déjà employée dans l'industrie depuis environ deux ans et a fait l'objet de plusieurs brevets industriels (1). Le procédé consiste à mettre en présence de l'hexaméthylèneamine (ou un mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque) avec un acide comme l'acide chlorhydrique et de soumettre le mélange à la réduction. Selon les proportions des matières premières ou la durée du chauffage, la composition du mélange des amines reçues varie.

Cela revient évidemment à réduire un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'aldéhyde formique. Il y a donc dans ce procédé deux phases d'actions différentes. Action du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique et action de la réduction.

2° *Action des sels ammoniacaux sur la formaldéhyde.*

La remarquable réaction du chlorhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique, est entièrement due à Plösch, qui ne s'est pas borné seulement à expliquer qu'il se formait de la triméthylamine par le chauffage prolongé des deux substances, mais qui a nettement indiqué le moyen d'obtenir de la monométhylamine, soit par un chauffage moins prolongé, soit par l'emploi d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Pour préparer la triméthylamine Plösch chauffe cinquante heures 10 grammes de sulfate d'ammoniaque et une solution d'aldéhyde formique à 16 0/0. Si la réaction se passe avec une quantité insuffisante de formaldéhyde, on peut avoir la monométhylamine (2). L'auteur fait ensuite remarquer que le même résultat peut être obtenu en interrompant la durée du chauffage.

3° *Influence de la réduction.*

Contrairement à l'assertion extrêmement affirmative de MM. Brochet et Cambier, l'hydrogénation exerce une influence sur la

(1) Brevet n° 230714 du 9 juin 1893, Trillat. — Brevet D. R. P. n° 73812 du 9 août 1893.

(2) Voici le commencement du passage ayant trait à la formation de méthylamine Hat man die Reaction mit einer ungenugenden menge Formaldehyd ausgefurht, etc. (*Ber.*, 1888, p. 2118, ligne 20).

marche de la réaction. Des expériences très simples le prouvent et peuvent mettre en évidence cette influence.

Dans deux tubes à essais, on jette quelques décigrammes d'hexaméthylèneamine et on y verse 2 à 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique peu étendu. Dans un de ces tubes on projette une pincée de limaille de zinc et on porte les deux tubes au bain-marie. Après dix minutes, on les retire et on saponifie à la soude. Si l'on chauffe les deux tubes à l'ébullition, celui qui contient la limaille de zinc dégage une forte odeur d'amines grasses; la quantité qui s'en dégage est assez grande pour qu'à l'approche d'une allumette, le gaz brule en donnant une flamme de plusieurs centimètres de longueur. Au contraire, le tube qui ne contient que de l'acide chlorhydrique, ne dégage aucune odeur perceptible d'amines et il est impossible d'obtenir une inflammation quelconque.

On peut varier les conditions de cette expérience et les résultats sont toujours les mêmes. On peut, par exemple, remplacer l'hexaméthylèneamine par un mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque. On peut encore opérer à froid au lieu de chauffer.

Le dosage des chloroplatinates a, en outre, démontré qu'après cinq minutes il n'y avait pas eu de transformation dans le mélange du tube dans lequel la réduction n'avait pas eu lieu, et, qu'au contraire, cette transformation avait été déjà profonde lorsqu'il y avait eu réduction.

Ces expériences très simples peuvent être faites au cours et peuvent servir à démontrer à la fois la facile production des amines par la transformation du mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque et en même temps l'influence de la réduction sur la réaction. La réduction permet d'obtenir de la méthylamine dans l'espace de quelques minutes.

La réduction semble donc agir en ce sens que la réaction est considérablement accélérée au début. Dans le procédé que j'ai publié avec M. Fayollat, la durée de réaction que j'ai indiquée est exagérée et pourrait être réduite à quelques heures.

A côté de ces observations, il est bon de signaler celles de M. Delépine, qui maintient l'hydrogénation comme cause de la formation de la triméthylamine, ainsi que celles de M. Jean qui obtient de l'éthylamine par la réduction de l'aldéhydate d'ammoniaque et qui n'en obtient pas par l'action seule de l'acide chlorhydrique dans le même laps de temps.

On peut encore signaler quelques réactions remarquables obtenues par la réduction de dérivés de l'hexaméthylènetétramine.

Schumacher (1) a obtenu, en faisant agir la formaldéhyde sur l'hydrazine la formalazine. Cette réaction se passe d'après la formule :

$$2CH^2O + H^4Az^2 = C^2H^4Az^2 + 2H^2O.$$

En réduisant cette combinaison par le zinc et l'acide acétique, on obtient la méthylamine.

Citons encore la très intéressante réaction de Paul Duden, qui propose de préparer industriellement l'hydrazine par la réduction du dérivé nitrosé de l'hexaméthylènetétramine.

4° Préparation de l'éthylamine.

J'ai indiqué que, par réduction de l'aldéhydate d'ammoniaque, on pouvait obtenir l'éthylamine. MM. Cambier et Brochet déclarent n'obtenir par cette réduction que des bases pyridiques. M. Jean, dans un article récent, obtient au contraire, comme moi, de l'éthylamine en réduisant l'aldéhydate d'ammoniaque dans un espace de temps relativement court.

L'obtention de l'éthylamine se fait ainsi plus rapidement. Le chlorhydrate d'éthylamine obtenu par réduction de l'aldéhydate d'ammoniaque est noirâtre à l'état brut : on le purifie en le traitant par une lessive de soude et en faisant dégager la base à l'état de gaz que l'on reçoit dans l'eau. Le chlorhydrate obtenu de cette solution est parfaitement blanc et soluble dans l'alcool absolu et froid.

Je n'ai pas essayé si le chlorhydrate d'ammoniaque pouvait transformer l'aldéhydate d'ammoniaque, selon la méthode de Plösch, en éthylamine, par un chauffage prolongé. Ce que l'on peut affirmer, c'est que la réduction de l'aldéhydate d'ammoniaque produit sinon de l'éthylamine pure, au moins un mélange d'amines éthylées de composition variable selon le temps de durée de chauffage ou les proportions employées (2). La méthode, telle que je l'ai proposée modifiée par M. Jean est certainement encore susceptible d'amélioration.

N° 121. — Recherche de l'alunage des vins ; par **M. GEORGES**, pharmacien-major de 2e classe, professeur agrégé au Val-de-Grâce.

On ne connaît actuellement qu'une seule méthode de recherche de l'alunage des vins. Elle repose sur le dosage de l'alumine dont

(1) *Chem. Repertorium*, 1895.

(2) La réduction de l'aldéhyde d'ammoniaque en vue de la production des éthylamines est également mentionnée dans les procédés industriels indiqués ci-dessus.

le poids dans les produits naturels n'est jamais supérieur à $0^{gr},03$ par litre. Cette limite maxima admise par tous les chimistes, au nombre desquels il convient de citer Magnier de la Source, A. Gautier, Portes et Girard, fixe donc les experts dans leurs conclusions. Ceux ci pourtant restent souvent dans l'indécision en raison des difficultés du procédé. Dans un liquide aussi complexe que le vin, en effet, il est excessivement délicat d'isoler à l'état de pureté parfaite, chose indispensable, une aussi petite quantité d'alumine. En outre, l'alun n'en renferme guère que le dixième de son poids (108 p. 1000), de telle sorte qu'un vin, aluné à 3 décigrammes par litre, peut être déclaré naturel, si primitivement il ne contenait pas ou contenait moins de $0^{gr},03$ d'alumine, ce qui est assez fréquent. C'est pour essayer de faciliter ces recherches et pour leur donner plus de précision que je viens proposer une méthode nouvelle.

Cette méthode repose :

1° Sur les caractères physiques et chimiques du gallotannate d'alumine;

2° Sur la façon dont les vins rouges naturels et alunés se comportent quand on les additionne d'acétate d'ammoniaque ou d'acétate de soude neutres, après y avoir dissout une petite quantité de tannin de noix de Galle.

Caractères. — Le gallotannate d'alumine peut être facilement obtenu par le mélange d'une solution d'acétate d'alumine à une solution de tannin. La composition du précipité n'est pas parfaitement constante. Elle varie un peu, suivant que l'un des corps est en excès. D'une façon générale, on peut cependant dire, d'après les résultats analytiques, qu'ils se précipitent à équivalents égaux.

Dans le liquide de formation, le gallotannate d'alumine se présente sous forme d'un précipité grumeleux, blanc, excessivement volumineux par rapport aux quantités de substances mises en réaction, assez lourd et se séparant rapidement. Il est très soluble dans les acides forts et dans l'acide tartrique étendu même au 1/200° L'acide acétique au 1/100° est sans action sur lui; au 1/10° il en dissout des traces à peine sensibles; concentré, il agit comme les acides forts.

Les solutions de potasse ou de soude au 1/10° le dissolvent, à chaud seulement, en prenant une coloration rouge jaunâtre.

La solution froide d'hypochlorite de soude le dissout instantanément en prenant une magnifique couleur rouge qui disparaît rapidement pour faire place à une teinte jaune claire.

Réactions. — Quand, dans un vin rouge naturel ou additionné d'une faible quantité d'acide gallotannique, on ajoute un volume de

solution d'acétate de soude cristallisé neutre, tel que l'acide acétique combiné, répondant au moins à l'acidité du vin, le liquide prend d'abord une couleur plus foncée, rouge noirâtre, tout en restant transparent. Après huit à dix minutes, il commence à se troubler et peu à peu se remplit d'un précipité pulvérulent léger, couleur lie de vin, qui ne se rassemble qu'après plusieurs heures et est toujours très faible. Ce précipité recueilli, lavé et calciné, laisse une cendre rouge formée d'oxyde de fer et d'alumine, sans traces de bases alcalino-terreuses ou alcalines.

En soumettant un vin aluné aux mêmes réactifs, immédiatement après l'addition d'acétate de soude, si l'alun dissous est supérieur à $0^{gr},30$ par litre, et, après une ou deux minutes seulement, si la quantité est moindre, il se forme un précipité caillebotté, grumeleux, blanc violacé, absolument particulier par son aspect et son volume. Ce précipité est tellement caractéristique qu'en opérant sur 20 centimètres cubes d'un vin additionné de $0^{gr},30$ d'alun par litre, c'est-à-dire sur une quantité ne renfermant que $0^{mgr},6$ d'alumine frauduleuse, sa formation permet d'affirmer, sans crainte d'erreur, la présence de l'alun. Après lavage par décantation et lixiviation, ce précipité laisse par calcination des cendres formées des mêmes éléments que ceux signalés plus haut dans le vin naturel. Ces cendres sont toujours plus blanches en raison des proportions moindres de peroxyde de fer.

Toutes ces données acquises, voici comment il convient d'opérer pour rechercher l'alun dans le vin.

On prépare d'abord les deux solutions suivantes :

1° Solution de tannin pur à l'éther.

Tannin pur..........................	$3^{gr},40$
Eau distillée..........................	q. suff. p. 100^{cc}

Cette solution est telle que chaque centimètre cube précipite $0^{gr},005$ d'alumine, c'est-à-dire la quantité renfermée dans $0^{gr},0463$ d'alun.

2° Solution d'acétate de soude ($C^4H^3NaO^4,3H^2O^2$) ou ($C^2H^3NaO^2,3H^2O$).

Acétate de soude neutre cristallisé.......	24 gr.
Eau distillée..........................	q. suff. p. 100^{cc}

Chaque centimètre cube de cette solution renferme un poids d'acide acétique combiné répondant à $0^{gr},10$ d'acide sulfurique monohydraté.

Marche. — On mesure 20 centimètres cubes de vin dans un tube

à essai de large diamètre. On y ajoute 1/10e de son volume de solution tannique, c'est-à-dire 2 centimètres cubes.

Après agitation, on verse dans le mélange 3 centimètres cubes de solution d'acétate de soude. On agite de nouveau, puis on abandonne au repos en surveillant les phénomènes qui ne tardent pas à se produire.

Si après cinq minutes il s'est formé dans la masse un précipité grumeleux présentant les caractères signalés au sujet des vins adultérés, on peut affirmer la présence de l'alun. Si, au contraire, le vin est resté clair, ou s'il s'est simplement troublé légèrement, comme il a été dit plus haut, c'est que le vin est naturel ou renferme moins de 1 décigramme d'alun par litre.

Pour donner un témoignage de la valeur de la méthode, voici les résultats des deux dernières épreuves auxquelles elle a été soumise :

1° Dix échantillons d'un même vin m'ont été remis par M. le professeur Burcker qui les avait additionnés d'alun dans les proportions suivantes :

	Par litre.
	gr
Échantillon n° 1	0,20
— n° 2	0,80
— n° 3	0,60
— n° 4	0,10
— n° 5	0,70
— n° 6	rien
— n° 7	0,50
— n° 8	0,30
— n° 9	rien
— n° 10	0,40

Après l'action des réactifs, c'est-à-dire après un quart d'heure environ, j'ai déclaré les nos 6 et 9 exempts d'alun, le n° 4 douteux et tous les autres adultérés, particulièrement les nos 2, 3, 5 et 7;

2° Huit échantillons de vins différents, d'âge variable et d'origines diverses, purs ou mouillés, m'ont été soumis au laboratoire du Val-de-Grâce, après avoir été additionnés d'alun ou non, ainsi qu'il suit :

	Par litre.
	gr
N° 1. Vin de Beaune (1890)	0,40
N° 2. Vin de Tunisie (1894)	0,20
N° 3. Vin de Philippeville (1893)	0,30
N° 4. Vin du Roussillon (1894)	0,60
N° 5. Vin de Tunisie mouillé	0,50
N° 6. Vin de Bourgogne (1892)	pas
N° 7. Vin en usage à l'hôpital du Val-de-Grâce	1,00
N° 8. Vin d'Algérie mouillé	0,50

Après l'essai, j'ai déclaré le n° 6 seul exempt d'alun et les n°s 4, 5, 7 et 8 les plus chargés.

On peut d'ailleurs confirmer les résultats de cette seule réaction de deux façons différentes :

1° Par l'examen du précipité sur filtre;

2° Par le dosage de l'alumine.

Examen du précipité sur filtre. — Le précipité formé dans un vin adultéré et recueilli *après une heure* sur filtre, a l'aspect gélatineux et se divise en petits grumeaux sous le jet d'eau de lavage. Sa couleur est d'un bleu noirâtre plus ou moins foncé.

Celui formé dans un vin naturel après le même temps, tapisse le papier d'une couche mince, uniforme, rouge. Il est si ténu que le vin et surtout l'eau de lavage passent troubles.

Dosage de l'alumine. — Le dosage de l'alumine reste ici encore le moyen de contrôle le plus scientifique.

On prend 500 centimètres cubes de vin que l'on additionne de 1 gramme de tannin pur dissout dans l'eau distillée, puis, d'une solution de 25 grammes d'acétate de soude neutre.

On agite et dès que le précipité formé s'est rassemblé, on le lave par décantation, puis sur filtre jusqu'à ce que l'eau de lavage ne laisse plus de résidu par évaporation.

On dessèche à l'étuve et enfin on calcine.

Il ne reste plus qu'à doser l'alumine en présence du fer, par l'un des procédés connus.

N° 122. — Sur l'existence d'une matière sulfurée dans l'huile de coton; par M. J. DUPONT.

Les chimistes qui se sont occupés de l'analyse des matières grasses ont indiqué comme un excellent moyen de reconnaître, dans ces matières, la présence de l'huile de coton, l'action qu'elle exerce sur le nitrate d'argent alcoolique (méthodes Bechi-Hehner, Milliau, etc.). Ces auteurs ne se sont pas prononcés sur la nature de cette action. Comme il y a formation d'un miroir d'argent métallique analogue à celui que l'on obtient avec les aldéhydes, ils ont pensé que l'huile de coton renfermait des matières aldéhydiques qui *réduisaient* le nitrate d'argent alcoolique.

Il n'est cependant pas sans intérêt de chercher à fixer ce mode d'action. En effet, les chimistes ont eu fréquemment, en ces derniers temps, à rechercher l'huile de coton dans les graisses alimentaires importées d'Amérique. Or, il arrive que ces graisses, par suite de leur exposition plus ou moins longue au contact de

l'air, rancissent ; les produits d'oxydation qui prennent naissance ont une action très marquée sur le nitrate d'argent; les essais effectués peuvent, de ce fait, conduire à des conclusions tout à fait erronées, si l'on ne prend soin de faire subir à la graisse un raffinage préalable. Il est donc utile de chercher à discerner la matière active de l'huile de coton de celle qui se trouve dans les produits du rancissement de la graisse.

Dans ce but, j'ai soumis une certaine quantité d'huile de coton, placée dans un ballon, à un vif entraînement par la vapeur d'eau. L'eau recueillie est légèrement trouble, elle possède une odeur forte et très désagréable de produit sulfuré. Épuisée à plusieurs reprises par l'éther, elle cède à ce dissolvant une petite quantité d'une matière huileuse, douée d'une odeur désagréable, que l'on retrouve après avoir distillé l'éther. Cette matière a été attaquée au bain-marie par l'acide nitrique et le chlorate de potasse. L'excès d'acide ayant été chassé et le résidu repris par l'eau, l'addition du chlorure de baryum a produit un abondant précipité de sulfate de baryte.

L'enlèvement complet de la matière volatile nécessite une grande quantité de vapeur. Ayant fait une expérience quantitative, j'ai traité 5 grammes d'huile de coton jusqu'à recueillir 2 litres d'eau condensée. Après ce traitement, l'huile réagissait encore nettement sur le nitrate d'argent alcoolique. La matière entraînée, oxydée, a fourni 0gr,1523 de sulfate de baryum, ce qui correspond à 0gr021 de soufre. C'est évidemment à la présence de cette matière sulfurée que l'huile de coton doit son action sur le nitrate d'argent. Il y a formation non pas d'argent réduit, mais de sulfure d'argent.

Les huiles extraites des crucifères contiennent également du soufre. On sait que si on les traite par la potasse dans une capsule d'argent, la capsule se trouve noircie par suite de la formation de sulfure d'argent; cependant elles n'ont qu'une très faible action sur le nitrate d'argent alcoolique. Il est donc probable que le soufre ne se trouve pas sous la même forme dans l'huile de coton et dans les huiles de crucifères. J'espère obtenir, dans les expériences que j'ai entreprises, assez de ce produit pour arriver à en déterminer la nature. Il est possible que ce soit un sulfure d'un radical organique. En effet, l'essence d'ail, qui renferme de ces sulfures, encore mal définis d'ailleurs, agit sur le nitrate d'argent à la manière de l'huile de coton.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 123. — Note sur l'emploi des superphosphates ; par M. Jules JOFFRE.

Dans une précédente communication, j'ai exposé une série d'expériences tendant à démontrer que la théorie, actuellement admise sur la manière dont agissent les superphosphates, a besoin d'être rectifiée sur certains points.

On enseigne, en effet, que l'acide phosphorique soluble dans l'eau des superphosphates retourne dans la terre à l'état insoluble, et que ce n'est que par suite de l'état de division dans lequel il se trouve, en raison de cette précipitation, que son action est plus active que celle des phosphates simplement moulus. On est même allé jusqu'à dire que dans la fabrication et l'emploi des superphosphates, l'acide sulfurique ne jouait que le rôle d'un pulvérisateur.

Cette théorie est séduisante par sa simplicité; mais je pense qu'elle a besoin d'être modifiée sur plusieurs points, et qu'admise, comme on la formule couramment, elle est de nature à entraver les progrès de l'emploi rationnel des superphosphates.

Dans le travail que j'ai déjà publié, je n'ai raisonné que sur une série d'expériences de laboratoire. J'ai néanmoins pu conclure qu'il n'y a rien d'impossible à ce que, dans une certaine limite, l'acide phosphorique à l'état de combinaisons solubles dans l'eau, qui se trouve dans les superphosphates, soit absorbé directement par les végétaux.

J'ai voulu, dans les recherches dont la description va suivre, me rapprocher de ce qui se passe dans les champs.

J'ai pris de la terre arable des plateaux de la Brie, et je l'ai seulement mélangée avec une certaine quantité de sable purifié, pour pouvoir comparer l'expérience avec une autre, dont il sera parlé plus loin. Dans ce mélange, j'ai semé des betteraves à sucre de Vilmorin-Andrieux et Cie. Quand elles ont eu une certaine dimension, j'ai ajouté du superphosphate dans une proportion représentant 1,000 kilogrammes par hectare environ, de manière à imiter la pratique agricole qui consiste à répandre les engrais en couverture. J'ai ensuite enlevé à différentes époques quelques-unes de ces petites plantes et j'ai dosé la quantité d'acide phosphorique, ou plutôt de phosphore, qui existait dans les betteraves ainsi pré-

levées. Naturellement les racines avaient été soigneusement débarrassées de toute trace de la terre dans laquelle elles s'étaient développées.

L'incinération a été faite suivant les indications formulées par MM. Berthelot et André (1), c'est-à-dire en faisant brûler les plantes dans un tube contenant une colonne de carbonate de soude porté au rouge. Le dosage du phosphore a été fait à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque, en suivant les précautions indiquées par M. A. Carnot (2).

Dans ces conditions, voici les résultats que j'ai obtenus. Résultats qui semblent démontrer l'absorption d'une certaine quantité d'acide phosphorique en combinaisons solubles dans l'eau.

Le superphosphate a été ajouté le 3 juillet. A ce moment, les petites betteraves contenaient, à l'état vert, 0.72 p. 1000 d'acide phosphorique. Cet acide provenait de la graine et de la terre dans laquelle elles avaient végété.

Huit jours après, le 11 juillet, sous l'influence du superphosphate ajouté, les betteraves contenaient 1.62 p. 1000 d'acide phosphorique. Plus du double.

Le 21 juillet, c'est-à-dire dix-huit jours après l'épandage de l'engrais, les betteraves contenaient 2.14 p. 1000. Soit trois fois la quantité qui existait avant l'action du superphosphate.

Eh bien, cette augmentation si prompte de la quantité d'acide phosphorique, ne prouve-t-elle pas que les combinaisons solubles dans l'eau, dans lesquelles cet acide se trouve dans les superphosphates, sont restées assez longtemps dans la terre, à cet état soluble, pour pouvoir être absorbées directement par les plantes, et qu'en effet cette absorption a lieu?

Sans doute cette absorption est minime. Elle ne représente qu'une fraction de la quantité d'acide phosphorique soluble répandue sur la terre. Mais elle peut avoir une influence considérable sur le développement des plantes, parce qu'elle arrive au moment où le végétal a utilisé la réserve d'aliment, qui était contenue dans la graine, et où il n'a pas encore assez de développement pour évaporer une grande quantité d'eau et pour puiser ainsi dans la terre arable les substances phosphorées qui sont nécessaires à sa croissance.

La différence entre l'action des superphosphates et celle des phosphates simplement moulus est donc d'ordre chimique. Ce n'est

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 50, n° 1.
(2) *Ibid*, t. 9-10, n° 11

pas seulement par suite d'une dissémination plus parfaite dans la erre que l'action des superphosphates est plus bienfaisante que celle des phosphates pulvérisés. C'est parce que ce sont des corps différents qui naturellement agissent d'une façon différente.

Le 13 août, un nouveau prélèvement a eu lieu et les betteraves n'ont plus contenu que 1.09 p. 1000 d'acide phosphorique, parce qu'alors l'insolubilisation dans la terre avait eu lieu et que le développement des betteraves ayant progressé, le tantum pour mille avait naturellement diminué.

On voit donc que l'accumulation de l'acide phosphorique s'arrête et que cet arrêt a lieu au moment où cet acide perd sa solubilité dans l'eau par suite de son contact avec la terre arable. C'est donc bien parce que cet acide entre dans la plante en solution dans l'eau que les dosages des prélèvements des 11 et 21 juillet sont forts. Celui du 13 août est plus faible parce qu'il n'y avait plus de combinaisons d'acide phosphorique, en solution aqueuse, à la disposition des plantes. En effet, si les forts dosages des premiers prélèvements n'avaient été dùs qu'à une dissémination plus parfaite des phosphates, ces dosages se seraient maintenus et n'auraient pas diminué lorsque l'insolubilisation dans la terre a eu lieu. Tout porte donc à croire que l'acide phosphorique entre à l'état de combinaisons solubles dans la plante. Les forts dosages observés au commencement, et les plus faibles dosages observés un mois et dix jours après l'épandage, semblent en être une preuve.

D'ailleurs dans les expériences de cultures faites dans du sable pur où rien ne peut venir produire l'insolubilisation du phosphate soluble dans l'eau, et où on voit ce corps faire augmenter les récoltes, il faut bien admettre que les combinaisons solubles dans l'eau de l'acide phosphorique entrent dans la plante et y sont assimilées.

Je ne viens pas dire que le phosphate insoluble dans l'eau soit sans utilité agricole. Il produit même, dans certaines terres, des effets aussi bienfaisants que le phosphate soluble. Mais, dans la plupart des terres, s'il produit une action, cette action est moindre que celle des superphosphates. Et l'infériorité de cette action paraît être causée, au moins pour une part, par ce fait qu'aucune portion ne peut entrer de suite dans la plante à l'état de solution aqueuse.

En même temps que les expériences que je viens de décrire, j'en ai fait une autre qui fait bien ressortir, par d'autres considérations, la différence que je cherche à mettre en relief.

Je me suis placé, dans cette expérience, dans des conditions

tout à fait exceptionnelles et tout à fait favorables pour le phosphate insoluble. Dans une quantité de terre arable égale à celle employée dans les précédentes expériences, au lieu d'ajouter du sable, j'ai ajouté de la cendre d'os. J'ai toutefois dû ajouter une certaine quantité de sable purifié, car, sans cela, le mélange eut été trop pâteux et les racines n'auraient pas pu s'y développer convenablement. Néanmoins la cendre d'os formait une très forte partie du mélange. On pouvait donc affirmer que, dans ces conditions, chaque racine touchait à un fragment de phosphate, et que, de plus, les eaux d'arrosage dissolvaient le maximum des faibles quantités que les petits coefficients de solubilité des corps employés permettaient de dissoudre.

La cendre d'os que j'ai employée était composée de phosphate tricalcique avec un peu de phosphate bicalcique; c'était donc un mélange qui contenait les phosphates que l'on considère comme les plus assimilables, parmi les phosphates *dits* insolubles. Il faut bien remarquer, en effet, que les phosphates que nous appelons insolubles dans l'eau, ne le sont pas d'une façon absolue; leur solubilité est extrêmement faible, mais elle existe.

Dans ce mélange, j'ai fait végéter des betteraves à sucre de MM. Vilmorin-Andrieux et Cie, et je les ai arrachées à peu près à la même époque que celles soumises à l'action du superphosphate, puis j'ai dosé l'acide phosphorique qu'elles contenaient en prenant les mêmes précautions.

Eh bien, malgré ces conditions exceptionnelles; malgré que ces betteraves aient opéré leur germination et leur croissance, pour ainsi dire, dans du phosphate; malgré la qualité du phosphate employé; malgré toutes ces conditions favorables, elles n'ont donné à l'analyse que 1.87 p. 1000 d'acide phosphorique. C'est-à-dire moins que les betteraves soumises à l'action du superphosphate, dans des conditions ordinaires et pour ainsi dire culturales. Ces dernières m'ont donné en effet 2.13 p. 1000.

Cette absorption de 1.87 p. 1000 s'explique d'ailleurs très bien en considérant la quantité d'eau qui est passée à travers les plantes par l'évaporation et en tenant compte des petits coefficients de solubilité des phosphates employés. Car si ces coefficients sont très faibles, il ne faut pas oublier que, par contre, les quantités d'eau évaporées par les végétaux sont extrêmement considérables.

J'ai exprimé en acide phosphorique les dosages que j'ai cités plus haut, parce que cette manière de faire est habituellement employée. Mais il convient d'observer qu'il eût été plus rationnel d'exprimer ces dosages en phosphore, car dans les plantes que j'ai analysées,

une partie au moins de cet élément devait y exister à l'état de matière organique phosphorée.

En résumé, l'ensemble de mes expériences semble faire voir que l'action plus bienfaisante des superphosphates n'est pas seulement motivée par une plus grande dissémination des combinaisons de l'acide phosphorique dans la terre arable, mais qu'il faut faire entrer en ligne de compte l'absorption, à l'état de combinaisons solubles dans l'eau, d'une portion de l'acide phosphorique soluble du superphosphate.

Cette manière d'envisager les choses donne une explication très plausible aux expériences de M. Schlœsing et de M. Prunet. Ces savants ont constaté que lorsque les engrais étaient mis en raies dans le sol, ils faisaient plus d'effet que lorsqu'on les mélangeait intimement avec la masse de la terre arable. Eh bien, n'est-on pas en droit d'affirmer que si les engrais en raies sont plus profitables, c'est parce que l'insolubilisation dans la terre arable est plus lente, le contact étant moins intime, et que l'acide phosphorique soluble reste ainsi bien plus longtemps à la disposition des plantes. Elles ont de la sorte plus de temps pour absorber cet acide.

Il y a donc là un accord parfait entre mes conclusions et les remarquables expériences de ces agronomes, et c'est une nouvelle preuve en faveur de la thèse que je soutiens.

D'ailleurs, cette absorption du phosphate soluble n'est pas la seule différence qui existe entre l'action des superphosphates et celle des phosphates moulus. Rien ne dit, en effet, que le phosphate soluble retourne par l'action de la terre arable à l'état de phosphate tricalcique d'où il provient. Il peut très bien se former d'autres combinaisons et c'est ce que je me propose d'étudier dans un prochain travail.

La nouvelle théorie que je propose donne une explication et une nouvelle force aux données déjà obtenues par les résultats des expériences agricoles.

En effet, si dans toutes les terres ayant besoin d'engrais phosphatés, le phosphate simplement moulu produit un certain effet, ce n'est qu'un résultat restreint dans un grand nombre de sols.

Quand on veut obtenir un résultat maximum, il faut alors distinguer deux sortes de terres : 1° Les terres analogues à celles dont on trouve de nombreux exemples en Bretagne, dans lesquelles les phosphates insolubles réussissent aussi bien que les superphosphates, et où il est naturel alors d'employer des phosphates simplement moulus; 2° les autres terres, qui sont de beaucoup les plus nombreuses et pour lesquelles les engrais à acide phos-

phorique en combinaisons solubles dans l'eau sont absolument indispensables pour obtenir le maximum d'effet.

Aussi l'emploi des superphosphates, déjà si généralement en usage, et spécialement en couverture, trouvera-t-il un nouvel appui dans les expériences qui font l'objet de cette note.

N° 124. — Exposé de quelques points relatifs à l'analyse des corps gras; par M. G. HALPHEN.

Examen des méthodes physiques.

L'étude encore incomplète des acides qui entrent dans la composition des corps gras et la difficulté que présente la séparation qualitative ou quantitative de ceux qui sont connus, sont les deux circonstances qui ont déterminé les chimistes à chercher à caractériser les diverses matières grasses, en tenant compte de leurs propriétés physiques et en mettant en évidence les impuretés qu'elles sont susceptibles de renfermer.

Un grand nombre de travaux ont été publiés dans cette voie et l'on doit regretter que les résultats obtenus ne soient pas proportionnés aux efforts des différents chercheurs.

Densité. — De toutes les propriétés physiques, la détermination de la densité est le caractère le plus net que l'on ait mis en évidence, il est susceptible de fournir d'utiles indications à l'analyste. Malheureusement, outre que certaines huiles ont des densités assez rapprochées, les huiles de même nature sont susceptibles de variations, soit par suite du mode d'extraction, soit par suite du procédé de purification spéciale qui leur a été réservé.

On a préconisé un certain nombre d'instruments pour la détermination de la densité des huiles; presque tous sont des aréomètres spéciaux à grand volume, comme par exemple le densimètre de Massie, l'oléomètre de Lefèvre et l'aréomètre thermique de Pinchon. La balance de Mohr est l'instrument tout désigné; non seulement il fournit des indications très précises, mais il permet aussi d'opérer alors même que l'expérimentateur n'a à sa disposition qu'une petite quantité de l'échantillon. Si l'on joint à cet avantage le caractère relativement robuste de l'appareil, on comprendra que la plupart des chimistes l'aient préféré aux aréomètres dont le maniement comporte un certain nombre de précautions.

Viscosité. — Les essais faits par Massie pour caractériser les corps gras par leur degré de fluidité, ont manifestement une certaine valeur et il est regrettable que les difficultés que l'on éprouve

à faire ces déterminations toujours dans les mêmes conditions, rendent ce procédé peu pratique pour les personnes qui n'ont pas l'occasion de le mettre en œuvre journellement.

Réfraction. — C'est Torchon qui eut le premier l'idée de déterminer l'indice de réfraction des huiles pour les caractériser. Ses travaux, repris depuis, ont fait naître un certain nombre d'appareils ingénieux permettant de déterminer aisément et rapidement soit une déviation exprimée arbitrairement, soit l'indice de réfraction réel. Quoique ce pouvoir de réfraction soit habituellement proportionnel à la densité, sa connaissance constitue une donnée utile que l'on détermine couramment soit à l'oléoréfractomètre d'Amagat et Ferdinand Jean, soit au réfractomètre de Féry.

Spectroscopie. — L'examen du spectre des huiles ne permet guère de les caractériser, mais il fournit un procédé de classement en quatre groupes et est par conséquent susceptible d'applications dans un certain nombre de cas.

Polarisation. — Bishop a montré que les huiles végétales, considérées jusqu'alors comme inactives, agissaient sur le plan de la lumière polarisée. Bien que les nombres cités par différents auteurs ne soient pas concordants et malgré les variations que présente une même huile suivant le traitement qu'elle a subi, la polarisation rend de bons services pour caractériser ou déceler les huiles de sésame, de ricin, de croton, la résine et les huiles de résine.

Solubilité. — Valenta puis P. Girard ont essayé de tirer parti de l'inégale solubilité des huiles dans l'acide acétique et dans l'alcool absolu. La première de ces méthodes a soulevé de vives critiques et il est aujourd'hui démontré que les nombres obtenus sont très influencés par la quantité d'acides gras libres et d'eau que renferme l'huile, et aussi par le degré de l'acide employé. On a donc dû abandonner ce procédé. Il est probable que dans l'essai à l'alcool, la proportion d'acides libres joue aussi un rôle assez important. Néanmoins, M. Milliau a su tirer parti de ce réactif pour l'examen des huiles de coprah et de palmiste.

Congélation. — La détermination du point de congélation ne nous semble pas être aussi décisive que certains auteurs l'admettent généralement. Outre qu'il est variable suivant le traitement réservé à l'huile et la proportion de *margarine* qu'elle renferme, les nombres sont trop voisins pour permettre une conclusion formelle. Ainsi, le point de congélation de l'huile d'olive, qui est le plus élevé de tous, varie de 0 à +6°, présentant par conséquent un écart de 6° alors que l'huile de chènevis qui, à part l'huile de noix,

est celle dont le point de congélation est le plus bas, se prend à — 27°.

L'écart maximum n'est donc que 5 fois plus considérable que celui que l'on observe dans les diverses sortes d'huile d'olive, d'où le peu de sensibilité de ce mode d'investigation.

Dilatation. — On ne saurait davantage caractériser les huiles par la différence de leurs coefficients de dilatation, en raison du peu d'étendue des variations que l'on observe.

Électricité. — Comme les huiles grasses sont inégalement aptes à laisser passer le courant électrique, Rousseau avait basé, sur cette propriété, une méthode d'examen des huiles, particulièrement applicable à l'huile d'olive; mais son appareil est aujourd'hui tombé dans l'oubli.

Les méthodes physiques que nous venons d'énumérer sont insuffisantes, à elles seules, à fixer l'opinion du chimiste sur la nature et le degré de pureté des échantillons que l'on est susceptible de lui présenter; aussi depuis longtemps a-t-on cherché à distinguer les huiles en mettant en évidence certaines impuretés qu'elles renferment et en décelant celles d'entre elles qui présentent des caractères plus particulièrement distinctifs.

Examen des méthodes chimiques.

Fauré. — Une des réactions les plus intéressantes avait été publiée par Fauré dans le but de caractériser d'une part les huiles végétales et d'autre part les huiles animales. Elle reposait sur l'action du chlore gazeux. Sous son influence, les huiles animales brunissent, tandis que les huiles végétales sont, au dire de cet auteur, décolorées. L'importance d'une telle réaction est énorme, aussi est-on surpris de constater que, pendant un intervalle de cinquante-cinq années, personne n'ait songé à vérifier les faits allégués par Fauré. Ce n'est qu'en 1894 qu'on s'est avisé de répéter les expériences de cet auteur, et l'on doit malheureusement constater que cette réaction est loin d'être aussi caractéristique qu'on l'avait cru jusqu'alors. Il résulte en effet des travaux du Dr Lewkovitch qu'un certain nombre d'huiles végétales brunissent inégalement sous l'influence du chlore et que, contrairement au dire de Fauré, quelques-unes des huiles de pieds d'animaux terrestres, et en particulier celles de pieds de cheval, noircissent sous l'influence de ce même réactif.

Il en résulte que le chlore ne peut être regardé comme agent caractéristique des huiles animales autres que celles de pieds.

Welmans. — On ne peut guère accorder plus de créance à une réaction signalée récemment par Welmans dans le même but. Suivant cet auteur, l'agitation d'une solution chloroformique d'huile végétale avec une solution d'acide phosphomolybdique produit une coloration verte que l'on pousse à son maximum en la faisant virer au bleu par addition d'ammoniaque, mais outre que l'auteur lui-même reconnaît que sa méthode est en défaut avec les huiles végétales très purifiées, Lewkovitch a fait voir qu'un certain nombre d'huiles d'animaux donnait cette réaction. J'ai moi-même montré que le saindoux rance se comportait comme une huile végétale quand on le soumettait à l'essai de Welmans et, tout récemment, j'ai reconnu que le réactif était très irrégulier suivant son âge et la nature du phosphomolybdate employé pour sa préparation.

Acide phosphorique. — La caractérisation des huiles d'animaux marins par l'emploi de l'acide phosphorique a été très contestée, et aujourd'hui l'on est d'accord pour n'accorder aucune confiance à ce mode de procéder.

Acide sulfurique. — La coloration bleue que prennent les huiles de foie lorsque, dissoutes dans le sulfure de carbone, elles subissent l'action de l'acide sulfurique, est assez caractéristique ; mais, si l'huile de foie est rance, la coloration bleue ne se produit plus ; elle est remplacée par du pourpre. Certains auteurs ont aussi signalé que quelques huiles de baleine avaient accusé la coloration bleue.

Caractères distinctifs des huiles végétales.

Acide nitrique. — *Hauchecorne*, *Massie*, *Diesel.* — L'acide nitrique a été employé à divers états de concentration et de température, donnant naissance aux procédés Hauchecorne, Massie et Diesel. Dans le premier de ces procédés, l'acide à 40°, préalablement étendu d'un tiers de son volume d'eau, colore ou laisse inaltérées les huiles essayées ; il permet donc de les classer en deux groupes, mais là s'arrête sa puissance. L'observation de la coloration que prend l'acide à 40° B. quand on l'agite, suivant Massie, avec les huiles, ne fournit guère, en plus du précédent, que les moyens de constater la présence de l'huile de sésame (acide vert, puis safran) et de celle de chènevis (acide rose ou vert). L'emploi de l'acide nitrique du commerce, suivant Diesel, ne présente sur les précédents qu'un seul avantage : l'usage d'un réactif courant.

Brullé. — Enfin, en faisant agir l'acide nitrique sur les huiles, en présence d'albumine, M. Brullé est arrivé à caractériser nettement l'huile de faîne.

Acide hypoazotique. — *Poutet*, *Boudet*. — La modification qu'éprouve l'acide oléique au contact de l'acide hypoazotique caractérise les huiles non siccatives qui, sous son influence, fournissent des produits concrets alors que les huiles siccatives restent plus ou moins fluides. Ce procédé est dû à Poutet. L'acide hypoazotique peut être préparé de plusieurs façons : dans le procédé primitif, on l'obtient en faisant usage d'azotate de mercure acide préparé au moment de l'emploi. Boudet a proposé, sans grand avantage, l'emploi d'acide hypoazotique dissous dans l'acide nitrique. D'autres auteurs font agir, sur l'huile à essayer et en présence de l'eau, des vapeurs nitreuses.

Acide sulfurique. — *Heydenreich*. — En ajoutant aux diverses huiles une petite quantité d'acide sulfurique concentré, on détermine une coloration brune qui est d'autant plus intense que l'huile est plus siccative, et cette réaction peut permettre au praticien expérimenté de classer l'échantillon examiné parmi les huiles siccatives, demi-siccatives ou non siccatives, mais il ne faut pas oublier que la présence d'une petite quantité de matières étrangères, telles que matières albuminoïdes, résine, etc., est susceptible de faire varier beaucoup l'intensité des colorations.

Il permet, de plus, de caractériser les huiles de colza, de navette et de moutarde, grâce à l'auréole bleue qu'elles fournissent.

Pénot. — La méthode préconisée par Pénot repose sur l'action de l'acide sulfurique saturé de bichromate de potasse; elle ne paraît susceptible que de caractériser l'huile de navette.

Behrens. — Behrens emploie un mélange d'acides nitrique et sulfurique. La rapidité avec laquelle les teintes virent limite son emploi à la recherche de l'huile de sésame.

Acide chlorhydrique. — *Bauduin*, *Millau*. — Toutes les huiles de sésame, agitées avec une solution récente de sucre dans l'acide chlorhydrique, donnent naissance à une coloration rouge caractéristique, ainsi que l'a montré Bauduin. Cette réaction est considérablement affaiblie lorsque, comme Bishop et moi l'avons reconnu, on opère sur une huile ayant été récemment chauffée pendant un certain temps. Comme certaines huiles d'olive de Tunisie fournissent, par le réactif de Bauduin, une légère coloration rouge, Millau recommande d'agir, non pas sur l'huile elle-même, mais sur ses acides gras. La formation d'une coloration rouge indique d'une façon certaine la présence de l'huile de sésame.

Bishop. — En agitant les huiles avec de l'acide chlorhydrique du commerce, Bishop a montré qu'on obtenait une coloration verte avec les huiles de sésame qui avaient été influencées par la lumière.

Soude, potasse. — La soude caustique donne une coloration rouge avec la plupart des huiles de poisson; employée en solution alcoolique, Mailho l'a préconisée pour enlever aux huiles de crucifères le soufre par lequel on les caractérisait. Aujourd'hui, on ne doit conclure qu'avec prudence, parce que l'extraction des huiles au sulfure de carbone peut fournir des produits qui, n'appartenant pas aux huiles de crucifères, n'en donnerait pas moins la soi-disant réaction caractéristique.

Chaux. — *Nicklès.* — Lorsque l'on agite, à chaud, une huile d'abricot avec de la chaux, on obtient, suivant Nicklès, une liqueur qui blanchit et se trouble par refroidissement, mais comme ce caractère se présente, quoique avec moins d'intensité, lorsque l'on agit sur les huiles d'arachide, d'œillette et de chènevis, on ne doit pas se hâter de conclure sur cette seule réaction.

Oxyde de plomb. — *Labiche.* — La coloration que prend sous l'influence de l'hydrate de plomb récemment précipité l'huile de coton ne peut pas être considérée comme caractéristique, car le réactif de Labiche colore aussi les huiles de sésame, d'abricot, d'amande et de moutarde.

Azotate d'argent. — *Becchi, Millau.* — L'azotate d'argent a été employé, pour la première fois, par le professeur Becchi, qui a fait connaître son application à la recherche de l'huile de coton. La pratique ayant montré qu'un certain nombre d'autres huiles et de substances étrangères étaient susceptibles de se comporter à l'égard de ce réactif comme de l'huile de coton, Millau proposa d'agir, non pas sur l'huile, mais sur ses acides gras. Ce procédé donne en général de bonnes indications, quoiqu'il existe certaines huiles de coton qui sont dépourvues de la propriété de réduire le nitrate d'argent. Il paraît qu'on atteint ce but en les chauffant pendant quelque temps à une température assez élevée.

Chlorure d'or. — *Hirschonn.* — Comme l'azotate d'argent, ce réactif est influencé par l'huile de coton; le mélange devient rouge vineux. Les huiles siccatives agissent aussi sur le chlorure d'or, mais elles donnent en général des mélanges vert noirâtres.

Malgré les restrictions que l'on doit apporter aux modes d'essai que nous venons d'examiner, leur application permet à l'analyste de se prononcer sur la nature d'une huile supposée pure, et ils le mettent à même de déterminer, dans un certain nombre de cas, la nature de l'huile étrangère qui a pu lui être ajoutée. Néanmoins, il est des circonstances où la connaissance des propriétés physiques d'une huile et des réactions colorées qu'elle est susceptible de fournir ne suffisent plus; il faut alors mettre en œuvre d'autres

procédés d'investigation fondés, ceux-ci, sur des faits chimiques mieux établis.

Graisses végétales et animales.

Glycérides. — *Chevreul.* — Les mémorables travaux de Chevreul ont établi que les huiles grasses fixes, d'origine végétale ou animale, sont de véritables éthers d'acides gras supérieurs, que la saponification décompose en alcool et acides gras qui, suivant le procédé adopté, se retrouvent à l'état de liberté ou sous forme de savon. Contrairement à ce qui a été longtemps adopté comme exact, les corps gras ne sont pas uniquement composés des glycérides des acides oléique, stéarique et palmitique, et, s'il est certain que ces corps sont le plus largement distribués, il n'en est pas moins vrai qu'ils sont accompagnés d'autres corps dont la nature et la proportion varient avec la nature de l'huile expérimentée. La teneur en carbone de ces acides varie de 1 à 27. Les termes les moins élevés se rencontrent dans les graisses telles que le beurre, les huiles de baleine, de cocotier, etc., tandis que les termes les plus élevés se trouvent dans les cires, et en particulier dans la cire d'abeilles.

Quelle que soit la nature du corps gras soumis à la saponification, la proportion d'acides recueillis ne varie que dans les limites extrêmement étroites, parce que les glycérides palmitiques, stéariques, oléiques linolique et linoléique, renferment sensiblement de 95 à 96 0/0 d'acides gras.

Hehner. — Il en résulte que leur dosage ne saurait fournir un appoint sérieux à l'analyste si quelques-uns d'entre eux n'étaient solubles dans l'eau. C'est ce qui arrive en particulier pour le beurre, qui fournit de 7 à 8 0/0 d'acides solubles dans l'eau.

Cette remarque a été appliquée à l'analyse des beurres, et si ce mode de procéder est aujourd'hui abandonné, il faut l'attribuer aux difficultés et à la lenteur du dosage, mais non à son inexactitude. C'est là l'indice de Hehner.

Puisque les acides gras des huiles ont des poids moléculaires différents, on est en droit de supposer qu'ils ont des capacités de saturation variables, et comme leur nature et leurs proportions diffèrent d'une espèce d'huile à l'autre, l'évaluation de cette capacité doit fournir un procédé pour différencier les corps gras.

Köttstorfer. — La méthode de Köttstorfer est basée sur cette considération. On la pratique en saponifiant le corps gras par une quantité connue de potasse alcoolique, et déterminant acidimétriquement l'alcali libre. Comme il fallait s'y attendre, le beurre et les

huiles de coco, de coprah et de palme, qui renferment les plus fortes proportions d'acides gras à poids moléculaire faible, absorbent plus de potasse que les autres corps gras. Le chimiste a donc là un élément important non seulement pour l'étude de ces trois espèces, mais aussi pour d'autres qui présentent des différences moins élevées. De plus, si l'huile renferme des corps non saponifiables, tels que l'huile minérale, par exemple, la détermination de la capacité de saturation trahit leur présence. Comme les huiles du commerce renferment couramment des proportions plus ou moins notables d'acides gras libres, la détermination de l'indice de Köttstorfer serait naturellement faussée par leur présence. On ne devra donc opérer que sur des corps privés d'acides libres.

Concrétion. — Les acides gras extraits par saponification et désaponification des divers corps gras consistent en des mélanges, en des proportions variables, d'un certain nombre d'acides gras. Ils sont naturellement d'autant moins fusibles qu'ils renferment moins d'acide oléique et plus d'acide stéarique. Le point de concrétion de ces acides gras pourrait donc fournir d'utiles indications, si les proportions d'oléine et de stéarine étaient invariables pour une même espèce d'huile ou de corps gras. Malheureusement il n'en est rien. Personne ne peut supposer qu'une huile de coton démargarinée ait une composition identique à celle de l'huile primitive, et, en ce qui concerne les huiles ou les graisses animales, il a été démontré par Muntz que la nature de l'alimentation était susceptible d'influencer largement les proportions respectives d'oléine et de margarine.

Titre des suifs. — L'on sait, d'autre part, que la graisse d'un même animal a une composition variable, suivant sa position. Il en résulte que la détermination du point de concrétion n'est pas susceptible de donner un renseignement exact sur la pureté d'une graisse supposée pure, mais comme elle est un moyen d'évaluation des quantités relatives d'oléine et de stéarine, son application rend de grands services à l'industrie des suifs. Le titre d'un suif n'est, en effet, que le point de concrétion de ses acides gras.

Le titre indique en outre au savonnier si l'huile examinée est récente ou ancienne et si, par conséquent, elle donnera de bons ou de mauvais rendements, en fournissant des savons plus ou moins fermes.

Acides libres. — La détermination de la quantité d'acides gras libres que renferme une huile fixe ne peut conduire à aucune conclusion analytique, étant donné que cette proportion est susceptible de varier avec le traitement et l'âge de l'huile. Par contre,

s'il s'agit d'apprécier la qualité d'une huile de graissage, la quantité d'acides libres sera importante, parce que les acides gras attaquent les métaux, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en abandonnant l'huile à essayer dans de petits godets en cuivre.

Acides volatils. — Parmi les glycérides qui composent les corps gras, il en est qui résultent de l'union de la glycérine avec des acides volatils, que l'on peut entraîner par un courant de vapeur d'eau. On aura évidemment d'autant plus de chances de rencontrer ces acides qu'on opérera sur un corps plus riche en termes inférieurs de la série acétique. Le beurre, en particulier, en renferme une notable proportion, si bien que l'appréciation de la proportion d'acides volatils, par le procédé Reichert, fournit un excellent renseignement sur la pureté du beurre essayé.

Acides saturés et non saturés. — Deux sortes d'acides gras composent les corps gras ; les uns sont des acides saturés appartenant à la série acétique, tels, par exemple, les acides stéarique et palmitique ; les autres sont incomplets ; ils possèdent des valences libres. Suivant le cas, ces valences sont au nombre de 2 à 6.

Renard. — L'insolubilité relative de l'acide arachidique dans l'alcool a permis à Renard d'indiquer un procédé propre à mettre sa présence en évidence : on fait les sels de plomb et on sépare par l'éther les sels solubles de ceux qui ne le sont pas. Ces derniers sont décomposés et fournissent des acides gras qu'on dissout à chaud dans l'alcool et qu'on abandonne au refroidissement. L'acide arachidique cristallise.

Outre que le procédé Renard est long et difficile à appliquer, surtout quand la matière examinée renferme de notables proportions de stéarine ou de palmitine, il ne faut pas oublier que la présence d'acide arachidique a été signalée dans un certain nombre de corps gras, et on en a trouvé de petites quantités dans l'huile d'olive (1). Dès lors, l'on est en droit de se demander si la présence d'une faible proportion d'acide arachidique indique fatalement l'addition d'huile d'arachide. Cependant ce procédé est généralement adopté pour la recherche de l'huile d'arachide, et aucune critique sérieuse ne semble l'avoir entamé.

Maumené. — Lorsque l'on mélange de l'acide sulfurique concentré avec des corps gras, il y a attaque de la matière organique, la masse s'échauffe, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Si l'on suit, à l'aide d'un thermomètre, l'accroissement de température de la masse, on remarque qu'il a une marche

(1) Heintz et Krug, Benédickt.

ascensionnelle jusqu'à ce qu'il ait atteint un maximum qui est caractéristique pour chaque huile. Ce maximum est connu sous le nom d'échauffement sulfurique ou degré de Maumené.

Les renseignements ainsi obtenus donnent d'utiles indications, si l'on opère toujours dans les mêmes conditions, avec un même acide. Ballantyne a récemment montré que le procédé Maumené fournissait des indications défectueuses lorsqu'on l'appliquait à l'étude de matières grasses anciennes, ayant subi la double influence de l'air et de la lumière.

Chlorure de soufre. — On a proposé de remplacer l'acide sulfurique par le chlorure de soufre, et de mesurer de la même façon l'élévation de température produite sous son influence, mais ce nouvel essai ne paraît présenter aucun avantage sur le précédent, tout au contraire.

Hübl. — Hübl a su tirer un parti avantageux de la propriété que possèdent les acides non saturés de fixer de l'iode. Son procédé, fort exact en théorie, paraît soumis à des influences secondaires, sur la nature desquelles on n'est pas encore parfaitement d'accord.

S'il est nettement établi qu'on doit faire intervenir le bichlorure de mercure pour régulariser l'action de l'iode, on n'est pas, par contre, d'accord sur les conditions dans lesquelles on doit réaliser l'expérience. L'importance de ce procédé a déterminé de nombreux travaux d'analystes autorisés. Chacun d'eux préconise un mode de faire différent. Les uns prolongent l'action pendant six à huit heures, les autres opèrent en présence d'un très grand excès d'iode ; enfin on a proposé d'employer les acides gras, puis ces mêmes acides, préalablement saturés par une quantité strictement suffisante d'alcali.

Incontestablement, les nombres fournis varient suivant les conditions observées, mais il est certain aussi qu'en se plaçant toujours dans les mêmes conditions, on est assuré d'obtenir toujours les mêmes résultats. En général on a adopté les conditions formulées par Hübl, mais, par mesure de prudence, j'opère sur les acides gras et non sur les corps gras. A côté des avantages que l'on a en opérant sur les acides gras, il ne faut pas se dissimuler qu'on risque de polymériser des acides incomplets et, par conséquent, d'obtenir finalement un chiffre d'iode trop bas.

La méthode de Hübl est une véritable opération de laboratoire qui exige certains soins. Levallois a cherché à remplacer l'iode par le brome, pour obtenir plus aisément des indications comparables. J'ai moi-même communiqué un procédé pour atteindre le même

but, mais ces dernières modifications ne présentent pas d'autre avantage que leur caractère pratique.

Benedickt. — Les acides gras dont nous venons de nous occuper se trouvent parfois accompagnés d'acides hydroxylés de la série ricinoléique ou oxylinoléique. Ces corps jouissent de la propriété de fixer le radical acétyl quand on les traite par l'acide acétique glacial. Il en résulte que si l'on mesure la quantité d'acide acétique fixé à l'acide, on aura une évaluation de la proportion d'oxhydriles. Cette proportion est assez variable pour les huiles de ricin, de poisson et les huiles siccatives oxydées. Les nombres obtenus par l'expérience directe font croire au Dr Lewcovitz que l'anhydride acétique détermine simplement la formation d'anhydrides. La méthode de Benedickt ne donnerait donc, pas plus que la méthode de Hübl, une indication théorique bien nette, ce qui ne l'empêche pas de fournir d'utiles données pratiques.

Oxydation. — Par l'emploi raisonné de ces différents modes d'investigation, le chimiste peut affirmer si le produit soumis à son examen est pur ou non ; il peut aussi évaluer la proportion du mélange de deux huiles connues, lorsque les matières soumises à son examen n'ont pas été modifiées par l'action du temps, de l'air et de la lumière.

La littérature chimique renferme un certain nombre de travaux relatifs à la variation des corps gras, et, malgré cela, on n'est pas encore bien fixé sur la nature des réactions et des transformations dont ils sont le siège.

Livache. — A côté de la question théorique se place la question pratique ; celle-ci a été mieux étudiée ; signalons seulement ce fait démontré récemment par A. Livache que les acides gras saturés sont susceptibles de se transformer en une substance souple, élastique, insoluble dans les réactifs habituels des huiles et semblables aux produits d'oxydation des huiles siccatives.

Ballantyne. — L'étude des variations des constantes des huiles sous l'influence de l'air et de la lumière a été faite par Ballantyne. Les conclusions de son travail sont du plus haut intérêt pour l'analyste ; elles peuvent se résumer de la façon suivante :

Acidité. — 1° La rancidité n'est pas due, comme on le croit généralement, à la mise en liberté d'acides gras, car une huile peut rancir sans qu'il y ait trace d'acide mis en liberté ;

Köttstorfer. — 2° L'indice de saponification ne semble pas être altéré ;

Densité. — 3° La densité croît généralement ; elle peut diminuer dans certains cas spéciaux, pour l'huile de lin par exemple ;

Maumené. — 4° L'échauffement sulfurique varie en même temps que la densité; il donne généralement un nombre trop élevé;

Iode. — 5° Le nombre d'iode reste fixe pendant deux mois, puis il diminue faiblement.

Comme conclusion on peut dire que le chiffre de Köttstorfer et l'indice d'iode sont les deux seules constantes à déterminer dans l'examen des huiles de préparation ancienne, puisque ce sont les deux seules qui ne varient pas sensiblement.

Valeur des huiles siccatives. — *Livache.* — Cette propriété qu'ont les huiles de se modifier au contact de l'air a été mise à profit par A. Livache pour étudier la valeur des huiles siccatives employées dans l'industrie. La valeur de ces huiles dépend de leur siccativité, et celle-ci est une fonction de leur aptitude à fixer l'oxygène. En estimant l'accroissement de poids qu'elles subissent au contact de l'air, on évalue leur qualité. L'opération se fait en présence de plomb précipité, et quoique cette méthode ait été critiquée, elle n'en constitue pas moins une base d'appréciation sérieuse.

Graisses animales. — L'importance particulière de l'indice d'iode exige qu'on discute attentivement sa valeur.

Si son application à l'analyse des huiles est susceptible de fournir des résultats certains, je pense, par contre, qu'on n'est pas en droit de tirer des conclusions de son application directe à l'analyse des graisses animales.

Nous avons déjà dit que suivant sa situation dans le corps de l'animal, la graisse naturelle renfermait des proportions différentes d'oléine et de stéarine. Comme l'absorption d'iode est due presque uniquement à l'oléine, il s'ensuit que les différentes parties d'un même animal fournissent des graisses dont le nombre d'iode est variable: dès lors, il y a impossibilité à se prononcer sur la pureté de l'échantillon, par la seule indication du nombre d'iode.

Il peut de plus arriver que la graisse en question ait subi une double addition de suifs ou de graisses pauvres en oléine et d'huiles végétales. C'est là un mode de falsification du saindoux; toutes les graisses alimentaires sont ainsi faites avec cette exception que parfois elles ne renferment pas de saindoux. Comme les premiers absorbent peu d'iode et les seconds davantage, leur mélange peut, d'autre part, être fait en de telles proportions que l'indice d'iode soit précisément égal à celui de la graisse qu'on se propose d'adultérer.

D'où nécessité de déterminer soit les proportions respectives d'acides solides et liquides, soit l'indice de Hübl de chacun d'eux.

Bockairy, Halphen. — Pour reconnaître l'addition d'huiles végétales dans les graisses, Bockairy a proposé de déterminer l'absorption des acides liquides séparés par leurs sels plombiques. J'ai moi-même proposé de séparer les acides en deux classes, selon qu'ils donnaient ou non des sels de zinc solubles dans le sulfure de carbone, et de déterminer l'absorption d'iode des acides solides et liquides. On peut ainsi arriver à découvrir dans quelques cas la double addition de graisses et d'huiles étrangères.

C'est une pratique bien connue que celle qui consiste à blanchir les graisses et à les priver d'acides libres par le carbonate de soude ; aussi presque toutes les graisses alimentaires renferment de minimes proportions d'alcali dont la présence peut modifier l'indice d'iode. Pour éviter cet à coup et pour éliminer l'influence des matières non saponifiables, j'opère toujours non pas sur les corps gras eux-mêmes, mais sur leurs acides gras.

Un certain nombre de déterminations m'ont montré que les acides liquides de l'huile et de la margarine de coton accusaient des absorptions constantes. Je n'ai fait que peu d'essais sur les graisses de différentes origines et ne puis me prononcer actuellement, mais, jusqu'à présent, je n'ai obtenu que de petites divergences dans la valeur des nombres de Hübl des acides à sels de zinc solubles.

Les considérations précédentes démontrent que la séparation des acides liquides et solides s'impose dans une analyse de graisse.

Suivant M. Gauther, on pourrait caractériser les huiles végétales par l'action d'une goutte d'acide sulfurique concentré sur une solution de la graisse animale dans l'éther de pétrole. Je n'ai pas contrôlé ce mode d'essai et ne puis pas en parler.

Le plus souvent, l'indice d'iode des acides liquides indique nettement la présence des huiles végétales. Comme on emploie généralement les huiles de coton et de sésame pour la préparation des graisses alimentaires, il est bon de chercher à les caractériser par leurs réactions colorées propres et, dans le cas de doute, on pourrait appliquer à l'analyse des graisses alimentaires les beaux travaux d'Hazura, de façon à mettre en évidence l'acide linolique qui entre dans la composition des graisses végétales et qui fait défaut dans les graisses animales.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Chaleur spécifique et point d'ébullition du carbone ; J. VIOLLE (*C. R.*, t. **120**, p. 868). — La chaleur spécifique du carbone a été déterminée sur un morceau de graphite chauffé dans un four électrique convenablement disposé. La température de la partie utilisée du four était mesurée, soit calorimétriquement à l'aide d'un lingot de platine ou d'iridium, soit optiquement d'après l'intensité du rayonnement émis par le graphite.

La quantité de chaleur nécessaire pour amener le charbon à la température normale de l'ébullition a été évaluée avec toutes les corrections nécessaires.

Les résultats de ces recherches sont les suivants :

1° Au-dessus de 1000°, la chaleur spécifique moyenne du graphite croît linéairement avec la température suivant la formule

$$C_0^t = 0,355 + 0,00006\,t;$$

2° La chaleur cédée par 1 gramme de graphite solide depuis sa température de volatilisation jusqu'à 0° est 2050 calories ;

3° Par suite, la température d'ébullition du carbone est 3600°.

P. ADAM.

Sur un alcoolate de bromure de calcium ; Ferdinand ROQUES [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **1**, p. 301]. — On arrose du bromure de calcium récemment fondu et pulvérisé avec de l'alcool rigoureusement absolu. La combinaison se fait avec un fort dégagement de chaleur. La dissolution s'effectue avec précipitation d'un peu de chaux fournie pendant la fusion. On filtre et on fait cristalliser sous une cloche à acide sulfurique.

Les cristaux se forment très lentement, mais ils sont de grande dimension.

L'analyse conduit à la formule $CaBr^2.3C^2H^6O$. Ce sont des tables rhomboïdales, facilement clivables, à bords irréguliers.

Lorsqu'on les calcine, il se fait de la chaux, de l'acide bromhydrique et du bromure d'éthyle. P. ADAM.

Sur les aldéhydes de la série grasse $C^nH^{2n}O$; Louis HENRY (*C. R.*, t. **120**, p. 837). — Le radical $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$ pesant 29 représente une fraction du poids total de la molécule C^nH^{2n+1}-COH d'autant plus considérable que n est plus petit. Dans le méthanal le rapport est de 96.66, dans l'éthanal de 65.9 pour atteindre 25.43 dans C^6H^{13}-COH.

Il en résulte que l'intensité du caractère aldéhydique doit aller en s'affaiblissant à mesure que le poids moléculaire s'élève. Pour la même raison l'aptitude à la polymérisation, à son maximum dans le méthanal, va en diminuant peu à peu; elle est nulle dans l'aldéhyde benzoïque.

On constate des rapports du même ordre en ce qui concerne l'action des amines mono-alcooliques C^nH^{2n+1}-AzH^2 sur les aldéhydes aliphatiques $C^nH^{2n}O$ et entre les produits eux-mêmes de cette réaction.

D'une manière générale, les bases amidées C^nH^{2n+1}-AzH^2 réagissent avec énergie sur les aldéhydes aliphatiques. Quant à son résultat final apparent, la réaction consiste dans l'élimination d'une molécule d'eau et la formation d'une *imine aldéhydique* monosubstituée, selon le schéma

$$R\text{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + H^2Az\text{-}X = H^2O + R\text{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow AzX \\ \searrow H\end{smallmatrix}.$$

Dans les mémoires précédents (t. **11**, p. 415, et t. **13**, p. 157) l'auteur a fait connaître les produits de l'action de la méthylamine, de l'éthylamine et de la propylamine sur le méthanal. Ce sont des liquides bouillant à 166, 208 et 248°, sous la pression ordinaire.

Or ces composés sont en réalité des *polymères triples* des véritables imines méthyléniques monosubstituées $H^2C=Az-CH^3$, $H^2C=Az-C^2H^5$, $H^2C=Az-C^3H^7$.

La densité de vapeur des corps $(CH^2=Az-CH^3)^n$ correspond à $n = 3$ par la méthode Hofmann à 100°, mais dans la vapeur d'aniline la dissociation est complète et la densité est normale.

(Voir sur le même sujet le mémoire de MM. Cambier et Brochet, t. **13**, p. 403.)

De l'étude des nombreux composés au moyen des aldéhydes de C^1 en C^7 (moins le terme en C^6) et des amines de C^1 à C^5, on peut conclure les propositions générales suivantes :

a. La réaction des amines mono-alcooliques C^nH^{2n+1}-AzH^2 sur

les aldéhydes aliphatiques $C^nH^{2n+1}\text{-}C\begin{smallmatrix}//O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ est d'autant plus intense et plus énergique que le poids moléculaire de l'aldéhyde et celui de l'amine sont moins élevés, c'est-à-dire que les composés $\text{-}C\begin{smallmatrix}//O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ et $\text{-}AzH^2$ représentent une fraction plus considérable du poids des molécules totales.

b. L'aptitude à la polymérisation des *imines* $C^nH^{2n}=Az\text{-}C^nH^{2n+1}$ ainsi obtenues dépend des mêmes circonstances, mais surtout de l'élévation du poids moléculaire du radical aldéhydique C^nH^{2n}. A l'étage C^1, dans l'imine méthylénique mono-méthylique $H^2C=Az\text{-}CH^3$ (ébull. 166°), la polymérisation est totale ; elle est considérable encore à l'étage C^2 dans l'*imine méthylo-éthylidénique* $H^4C^2=Az\text{-}CH^3$; elle diminue successivement en C^3, C^4 et C^5 pour devenir nulle ou presque nulle en C^7, dans le produit dérivé de l'œnanthol.

Toutes choses égales d'ailleurs, cette aptitude à la polymérisation dépend en même temps de l'élévation du poids atomique du radical C^nH^{2n+1} de l'amine réagissante. Déjà l'aldéhyde isobutylique C^5 ne fournit pas ou presque pas d'imine polymérisée avec l'éthyl, la propyl, l'isobutyl et l'amyl-amine.

La comparaison des points d'ébullition des *imines aldéhydiques* $C^nH^{2n}=Az\text{-}C^{n'}H^{2n'+1}$ ainsi obtenues avec ceux des amines bialcooliques correspondantes $C^nH^{2n+1}\text{-}AzH(C^{n'}H^{2n'+1})$, qui en diffèrent par deux atomes d'hydrogène en plus, permet de formuler les propositions générales suivantes :

a. Le point d'ébullition des *imines aldéhydiques* monosubstituées $C^nH^{2n+1}\text{-}CH=Az\text{-}C^{n'}H^{2n'+1}$ est fort voisin et, en général, un peu plus bas que celui de l'*amine* bialcoolique correspondante.

Imines aldéhydiques.	Ébull.	Amines bialcooliques.	Ébull.
$C^2H^4=Az\text{-}C^2H^5$	50°	$C^2H^5\text{-}AzH(C^2H^5)$.....	56°
$C^3H^6=Az\text{-}C^3H^7$	102	$C^3H^7\text{-}AzH(C^3H^7)$.....	109
$C^4H^8=Az\text{-}C^4H^9$	130	$C^4H^9\text{-}AzH(C^4H^9)$.....	140
$C^5H^{10}=Az\text{-}C^5H^{11}$	183	$C^5H^{11}\text{-}AzH(C^5H^{11})$....	187
$C^4H^8=Az\text{-}C^3H^7$	117	$C^4H^9\text{-}AzH(C^3H^7)$.....	125

b. L'élimination d'une molécule d'hydrogène dans le système $H\overset{\vee}{C}\text{-}\overset{|}{A}zH$ déterminant une soudure double entre le carbone et l'azote, $=C=Az\text{-}$ n'affecte que faiblement la volatilité du composé primitif.

c. Dans les diverses combinaisons du genre imine, à composition équivalente, de la formule générale $C^nH^{2n}=Az\text{-}C^mH^{2m+1}$, la volatilité est la même ou tout au moins peu différente ; quel que soit le

système de l'amine bialcoolique aux dépens duquel se fait l'élimination de H^2, la volatilité n'en est que faiblement affectée.

		Ebullition.
C^5	CH^3-CH=AzH-CH^2-CH^2-CH^3	75-77°
	CH^3-CH^2-CH=AzH-CH^2-CH^3	75-78°
C^7	CH^3-CH^2-CH=Az-CH^2-CH<$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$	117-118°
	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$>CH-CH=Az-$CH^2$-$CH^2$-$CH^3$	117-118°
C^9	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$>CH-CH=Az-$CH^2$-$CH^2$-CH<$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$	155°
	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$>CH-$CH^2$-CH=Az-$CH^2$-CH<$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}$	155°

P. ADAM.

Action des halogénes sur la pyrocatéchine *(phène-diol 1.2)*; **H. COUSIN** (*C. R.*, t. **120**, p. 840). — *Pyrocatéchine trichlorée.* — Ce composé, dont la préparation est assez délicate, a été obtenu en traitant la pyrocatéchine, dissoute dans l'acide acétique mélangé de chloroforme, par une quantité déterminée de chlore; le chlore libre est mis lui-même en dissolution dans l'acide acétique et la teneur de la liqueur est dosée par l'iode et l'hyposulfite.

La formule de la réaction est

$$C^6H^6O^2 + 6Cl = C^6H^3Cl^3O^2 + 3HCl.$$

On fait dissoudre 10 grammes de pyrocatéchine dans 90 centimètres cubes d'acide acétique et 10 centimètres cubes de chloroforme; on refroidit à 0° et on ajoute peu à peu la solution récente ci dosée de chlore dans l'acide acétique, de façon qu'il intervienne un peu moins de la quantité théorique de chlore. Ce métalloïde est absorbé immédiatement. On évapore au bain-marie, et on précipite par l'eau. Le précipité est formé de pyrocatéchine trichlorée et d'un peu de pyrocatéchine tétrachlorée; on purifie par des cristallisations à chaud dans l'acide acétique faible, en ajoutant un peu d'acide sulfureux pour empêcher la coloration des cristaux.

Le corps ainsi obtenu cristallise en petits prismes incolores, inodores et de saveur brûlante : cristallisé dans l'eau et l'acide acétique, il contient une molécule d'eau de cristallisation et a pour formule

$$C^6H^3Cl^3O^2 + H^2O;$$

il fond à 104-105°.

Sur le chlorure de calcium ou l'acide sulfurique, il ne perd pas son eau de cristallisation; placé dans le vide sur l'acide sulfurique,

il se déshydrate lentement et se change en un autre hydrate de formule

$$C^6H^3Cl^3O^2 + {}^1/_2H^2O;$$

ce dernier fond à 134-135°.

La pyrocatéchine trichlorée est insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique; un excès de chlore la transforme en tétrachloropyrocatéchine.

Pyrocatéchine dibromée. — Ce corps s'obtient facilement en ajoutant peu à peu une solution acétique de brome au 1/10 à une solution refroidie de pyrocatéchine. On opère comme pour le composé précédent.

Le corps ainsi obtenu est en prismes assez gros, transparents dans le liquide, mais devenant opaques à l'air; ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation et ont pour formule

$$C^6H^4Br^2O^2.$$

Ce dérivé bibromé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, etc.; son point de fusion est 92-93°; un excès de brome le transforme en dérivé tétrabromé ; le chlore donne de la pyrocatéchine tétrachlorée. Chauffée à 80° avec l'acide sulfurique, elle se transforme en pyrocatéchine tétrabromée et en produits indéterminés. P. ADAM.

Sur la solubilité de la quinine dans les alcalis; E. DOUMER et E. DERAUX [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 1, p. 50]. — On emploie tous les jours un alcali pour préparer ou pour doser la quinine. On sait cependant que cet alcaloïde n'est pas absolument insoluble dans les dissolutions alcalines, mais on ne se rend pas compte de l'importance de cette solubilité.

Dans une série de tableaux, les auteurs indiquent la solubilité de la quinine dans l'ammoniaque, la potasse, la soude et les carbonates alcalins mélangés d'alcalis.

Il résulte de ces recherches les conséquences suivantes :

Il convient d'employer une faible quantité d'une solution *ammoniacale* très concentrée.

Pour la *soude* et la *potasse*, il convient d'employer, au contraire, un excès d'alcali, mais toujours dissous dans le moins d'eau possible. Dans tous les cas, il est bon d'additionner l'alcali, quel qu'il soit, de carbonate de soude. P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 JUIN 1895

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est proposé pour être membre résident :

M. TRIOLLET, pharmacien, rue Bonaparte, 31, à Paris, présenté par MM. VAUTHIER et VERNEUIL.

M. FRIEDEL n'a pu déceler le fluor dans l'apophyllite en se servant du procédé de Vöhler, modifié par M. Carnot, pour le dosage de ce métalloïde, mais en suivant la méthode indiquée par Berzélius, il lui a été facile de reconnaître l'existence du fluor dans ce minéral, ainsi que l'avait indiqué l'illustre chimiste suédois.

M. LAUTH expose l'ensemble des recherches qu'il a entreprises, il y a assez longtemps déjà, dans le but de teindre en noir d'aniline la soie et la laine.

Ces expériences n'ont conduit, jusqu'ici, qu'à des résultats négatifs, en ce sens que les teintures obtenues sur ces tissus, bien que très belles, résistent mal au frottement.

M. A. COMBES présente un modèle d'appareil permettant de faire les déterminations ébullioscopiques sous des pressions variables.

M. ENGEL rappelle ses anciennes expériences sur un arsenic allotropique obtenu par voie humide, ayant pour densité 4,7, et se transformant en arsenic ordinaire, de densité 5,7, sous l'influence de la chaleur. Ces expériences furent l'objet de critiques de la part de M. Geuther, qui assigna à cet arsenic la densité 3,7. Récemment M. Petersen a repris l'étude de cette question ; il en est sorti la confirmation complète de tous les faits avancés par M. Engel.

L'examen des composés bruns obtenus par divers auteurs et décrits comme étant de l'hydrure solide d'arsenic, a conduit

l'auteur à identifier ces corps avec l'arsenic allotropique. Seul, l'arséniure de sodium donne, sous l'influence de l'eau, un arsenic retenant un peu d'hydrogène ; mais la quantité d'hydrogène fixée est très faible.

M. Brochet a envoyé la note suivante :

L'attaque de l'alcool méthylique par le chlore sec est assez lente ; par contre, avec l'alcool méthylique étendu d'eau, l'action est très énergique et souvent accompagnée d'explosions, avec inflammation au sein du liquide. Pour avoir une opération régulière, il est préférable de faire agir le chlore humide sur l'alcool méthylique à 99°,5 à une lumière assez diffuse, vive. Dans ces conditions, il se forme principalement de l'acide chlorhydrique et de l'aldéhyde formique, ou plutôt de l'alcool chlorométhylique $CH^2Cl.OH$, lequel, par déshydratation sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donne de l'oxyde de méthyle dichloré symétrique $CH^2Cl.O.CH^2Cl$, qui se dépose sous forme d'un liquide dense, insoluble dans le milieu.

Il se dégage, tout le temps de l'opération, des gaz inflammables pouvant contenir jusqu'à 80 0/0 d'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et une trace de chlorure de méthyle.

En opérant à chaud, on obtient principalement du méthylal et du chlorure de méthyle.

Le brome n'agit d'une façon appréciable sur l'alcool méthylique que vers 130-150°. Il se forme surtout du bromure de méthyle et de l'acide carbonique, accompagnés d'un peu d'oxyde de carbone et d'acide formique, si le brome n'est pas en excès.

L'iode n'agit que très difficilement vers 180-200°, en donnant de l'acide carbonique et de l'acide iodhydrique, lequel fournit un peu d'iodure de méthyle, mais dont l'action principale est de déshydrater l'alcool en donnant de l'oxyde de méthyle.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 125. — Action du peroxyde d'azote sur les sels halogénés d'antimoine ; par V. THOMAS.

Lorsqu'on dissout un sel halogéné d'antimoine, du trichlorure, par exemple, soit dans du chloroforme, soit dans du sulfure de carbone et qu'on fait passer dans la solution un courant de bioxyde d'azote, on obtient en général un précipité blanc cristallin, mais ce

précipité, au bout d'un certain temps, ne se forme plus. J'ai pensé alors qu'il était dû à des traces de vapeur nitreuse.

Dans un flacon bouché, dans lequel l'air a été soigneusement expulsé par un courant de gaz inerte, l'acide carbonique, par exemple, et contenant une dissolution chloroformique du trichlorure, j'ai fait passer du bioxyde d'azote sec et parfaitement exempt de peroxyde. Même au bout de plusieurs heures, je n'ai pu constater aucun précipité, mais ce précipité se produit immédiatement lorsqu'on débouche le flacon. L'absorption du peroxyde d'azote se fait avec une grande énergie.

Action sur le trichlorure. — Pour préparer de grandes quantités de ce corps, il suffit de faire passer des vapeurs d'hypoazotide bien desséchées dans la solution de chlorure d'antimoine. En même temps que le précipité apparaît, la liqueur prend une coloration rougeâtre. La réaction doit être très exothermique, car la solution s'échauffe rapidement. Le peroxyde d'azote est complètement absorbé. Vers la fin de l'opération il se dégage des vapeurs abondantes formées en grande partie de chlorure de nitrosyle. Lorsque l'hypoazotide ne produit plus de précipité dans la solution, on filtre et on lave avec du chloroforme jusqu'à ce que le précipité soit d'un beau blanc. Pendant toute la durée de la filtration, il se dégage de grandes quantités de chlorure de nitrosyle. Il suffit alors de sécher le précipité à 100°.

Le corps ainsi obtenu paraît assez stable. Toutefois, au bout d'un certain temps, il émet des vapeurs acides. L'eau le décompose et la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique libre. Il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses, mais quelques bulles d'un gaz incolore. Soumis à l'action ménagée de la chaleur, il prend une coloration jaune brun en se décomposant. Si on le chauffe au rouge, il devient jaune et reprend à froid sa coloration blanche primitive.

Les résultats d'analyses sont les suivants :

	A.	B.
Sb	57.67	58.09
Az	3.52	3.09
Cl	17.09	»

La formule brute $Sb^4O^{11}Az^2Cl^4$ donne les nombres suivants :

Sb	58.11
Az	3.39
Cl	17.19
O	21.31
	100.00

Si on dissout ce corps dans l'acide chlorhydrique et si on ajoute à la dissolution de l'iodure de potassium, il se fait un abondant précipité d'iode. Du reste, il existe dans sa molécule un groupement antimonieux, car il précipite en solution alcaline par l'azotate d'argent, et le précipité noir qu'on obtient est insoluble dans l'ammoniaque. Je pense que la formule de ce corps est

$$2SbO^2.2SbOCl^2.Az^2O^5$$

ou bien en formule typique :

$$\left.\begin{matrix}2(SbOCl^2)' \\ 2(SbO^2)' \\ 2(AzO^2)\end{matrix}\right\} O^3.$$

Action sur le tribromure. — Si on opère avec le bromure dissous également dans le chloroforme de la même manière, on observe des phénomènes analogues, mais le précipité cristallin qu'on obtient ne renferme plus de brome. Il est plus stable que le précédent, l'eau ne le décompose pas et semble ne pas le dissoudre. La chaleur le transforme comme le précédent, d'abord en acide antimonieux Sb^2O^3, finalement en antimoniate de protoxyde d'antimoine $Sb^2O^5.Sb^2O^3$.

Les résultats d'analyse sont :

	A.	B.	C.
Sb..................	64.07	64.00	64.31
Az..................	3.89	4.04	»
Br..................	0.00	0.00	0.00

La formule $Sb^4O^{15}Az^2$ conduit à la composition centésimale

Sb....................................	64.17
Az....................................	3.74

La molécule renferme tout l'antimoine à l'état d'acide antimonique Sb^2O^5. Sa formule est sans doute $(Sb^2O^5)^2.Az^2O^5$, ou bien à la façon typique

$$\left.\begin{matrix}4(SbO^2)' \\ 2(AzO^2)'\end{matrix}\right\} O^3.$$

Ce composé serait analogue à celui que Péligot a signalé entre l'anhydride azotique et l'anhydride antimonieux. D'après lui, il correspond à la formule $(Sb^2O^3)^2Az^2O^5$, ou bien

$$\left.\begin{matrix}4(SbO)' \\ 2(AzO^2)'\end{matrix}\right\} O^3.$$

Je ferai remarquer que le premier composé que j'ai décrit peut

être considéré comme dérivant par substitution de O^2 à Cl^4 du corps $(Sb^2O^4)^2Az^2O^5$, ou

$$\left.\begin{matrix} 2(SbO^2)' \\ 2(SbO)' \\ 2(AzO^2)' \end{matrix}\right\} O^3.$$

Action sur le triiodure. — Si comme point de départ, on prend le triiodure d'antimoine en solution éthérée, on arrive encore au corps $(Sb^2O^5)^2Az^2O^5$; mais la réaction est beaucoup moins exothermique, cela tenant sans doute à ce que l'iode ne peut, comme le chlore et le brome, former des composés avec les oxydes d'azote. Je signalerai pendant la filtration l'apparition de fumées blanches et le dégagement très abondant de bulles gazeuses à peine colorées. J'espère pouvoir revenir bientôt sur ces particularités et en donner une explication.

N° 126. — Sur quelques combinaisons halogénées basiques des métaux alcalino-terreux ; par M. TASSILLY.

En continuant l'étude de l'action des oxydes sur les sels haloïdes métalliques, j'ai réussi à préparer d'une part un oxybromure et un oxyiodure de strontium ; d'autre part, à l'état pur, l'oxybromure et l'oxyiodure de baryum, déjà signalés par M. Beckmann qui avait obtenu ces corps mélangés avec une certaine proportion d'hydrate.

I. — *Oxybromure de strontium.*

Pour préparer ce corps, on dissout à froid 300 grammes de bromure de strontium cristallisé dans 250 centimètres cubes d'eau, on ajoute 30 grammes de strontiane pulvérisée et on porte à l'ébullition. On maintient pendant quelques minutes o mélange à la température de l'ébullition, puis on filtre.

Pendant le refroidissement, il se dépose de très beaux prismes que l'on a soin de séparer de l'eau-mère avant le refroidissement complet. Ces cristaux essorés à la trompe, en prenant des précautions spéciales, afin d'éviter l'action de l'acide carbonique de l'air, sont finalement séchés entre des feuilles de papier à filtrer.

L'oxybromure de strontium ainsi obtenu donne à l'analyse les chiffres suivants, le brome étant dosé à l'état de bromure d'argent et le strontium à l'état de sulfate :

	Trouvé.	Calculé.
Br...........................	30.43	31.18
Sr...........................	34.00	34.11

ce qui correspond à la formule $SrBr^2SrO9H^2O$.

Ce corps est analogue à l'oxychlorure $SrCl^2SrO9H^2O$, obtenu par M. André (1). Il n'est pas hygroscopique comme le bromure et s'altère sous l'influence de l'acide carbonique. L'eau le décompose.

L'eau-mère de la première cristallisation donne, après refroidissement, des cristaux constitués par de l'oxybromure contenant un peu d'hydrate de strontiane.

Enfin, au bout de vingt-quatre heures, il se dépose de l'hydrate de strontiane sensiblement exempt de bromure.

II. — *Oxyiodure de strontium.*

On prépare une solution saturée à froid de strontiane et dans 100 centimètres cubes de cette solution, on dissout 100 grammes d'iodure de strontium. On porte à l'ébullition. On réduit d'un tiers environ la liqueur. On filtre, il se dépose de fines aiguilles d'oxyiodure de strontium. Les cristaux ainsi obtenus sont exempts de strontiane et d'iodure de strontium.

Si l'on concentre l'eau-mère, on obtient un abondant dépôt d'iodure de strontium cristallisé.

Les rendements obtenus par cette méthode sont extrêmement faibles, mais c'est la seule qui ait pu nous permettre d'obtenir de l'oxyiodure pur, complètement exempt des corps générateurs.

L'analyse des cristaux ainsi obtenus a donné :

	Trouvé.	Calculé.
I	29.05	29.1
Sr	35.68	35.2

ce qui correspond au corps $2SrI^25SrO30H^2O$.

Contrairement à ce qui existe pour les sels basiques de calcium que j'ai déjà étudiés, l'oxyiodure est très différent de l'oxychlorure et de l'oxybromure.

Les propriétés de ce corps sont sensiblement celles de l'oxybromure,

En 1883, M. Beckmann a décrit un oxybromure et un oxyiodure de baryum (2), mais il n'a pu obtenir ces corps exempts de baryte. Les méthodes que j'ai employées pour préparer ces corps, dont je compte faire l'étude thermochimique, m'ayant donné de meilleurs résultats, j'ai cru devoir en dire quelques mots.

(1) *Comptes rendus*, t. **93**, p. 58.
(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. **27**, p. 132-136.

III. — *Oxybromure de baryum.*

On dissout à chaud 300 grammes de bromure de baryum cristallisé dans 330 centimètres cubes d'eau. On retire du feu et on ajoute, avec précaution et par petites portions, 30 grammes de baryte caustique finement pulvérisée. On chauffe le mélange pendant quelques minutes et on filtre. Il se dépose pendant le refroidissement de fines aiguilles agglomérées en houppes soyeuses.

Ce corps, extrait de l'eau-mère et traité comme il a été dit pour l'oxybromure de strontium, a donné à l'analyse :

	Théorie.	Trouvé.	Nombres de M. Beckmann.
Br	29.62	29.20	27.37
Ba	50.07	50.04	50.48

ce qui fait attribuer à ce corps la composition $BaBr^2BaO5H^2O$.

Les nombres de M. Beckmann que je cite correspondent au mélange

$BaBr^2BaO5H^2O$	92.80
$BaO9H^2O$	7.20

ainsi qu'il est indiqué dans son mémoire.

Je n'insisterai pas sur les propriétés de ce corps indiquées par M. Beckmann.

IV. — *Oxyiodure de baryum.*

A une solution saturée à froid de baryte, on ajoute son poids d'iodure de baryum cristallisé, on porte à l'ébullition et on réduit le liquide d'un tiers environ, puis on filtre. Pendant le refroidissement, il se dépose des prismes incolores très réfringents, que l'on a soin de séparer de l'eau-mère avant le complet refroidissement. On les essore à la trompe et on achève la dessiccation sur du papier à filtrer. Le corps ainsi obtenu donne à l'analyse :

	Théorie.	Trouvé.	Nombres de M. Beckmann.
I	35.97	35.67	33.14
B	38.81	38.62	39.05

Ces nombres correspondent au corps BaI^2BaO9H^2O.

Les nombres de M. Beckmann étaient relatifs à un mélange formé de :

BaI^2BaO9H^2O	92.11
$BaO9H^2O$	7.89

ainsi qu'il est dit dans son mémoire, dans lequel se trouvent exposées les propriétés de ce corps.

N° 127. — Sur les modifications moléculaires du glucose; par M. C. TANRET.

On sait depuis Dubrunfant que le glucose cristallisé, dissous dans l'eau, puis examiné immédiatement au polarimètre, donne un pouvoir rotatoire qui est environ le double de ce qu'il devient définitivement après plusieurs heures à la température ordinaire ou après seulement quelques minutes d'ébullition. Le pouvoir rotatoire tombe ainsi de $a_D = +106°$ à $a_D = +52°,5$ (rapporté à $C^6H^{12}O^6$). Or, si l'on évapore la solution du glucose ainsi modifié, on a un résidu amorphe et hygrométrique qui, redissous dans l'eau froide, possède, pour ne plus varier, le pouvoir $a_D = +52°,5$.

En appliquant au glucose les vues que j'ai récemment exposées sur l'état amorphe des corps fondus (1), j'ai réussi à obtenir cristallisée la modification du glucose à pouvoir rotatoire devenu constant, ainsi qu'à en produire une nouvelle moins dextrogyre ($a_D = +22°,5$) que l'eau transforme en la précédente ($a_D = +52°,5$), et comme la solution de celle-ci, concentrée et amenée à cristalliser à froid, redonne le glucose $a_D = +106°$, il se trouve qu'on peut ainsi passer à volonté de l'une à l'autre de ces trois modifications. Pour plus de clarté, j'appellerai glucose α le glucose ordinaire, celui qui, cristallisé, donne immédiatement le pouvoir rotatoire le plus élevé $a_D = +106°$; glucose β, le glucose à pouvoir rotatoire constant $a_D = +52°,5$; et glucose γ, celui qui donne immédiatement le pouvoir le plus faible $a_D = +22°,50$.

Glucose α.

Action de l'eau. — C'est à l'état de glucose α que le glucose cristallise toujours à froid dans l'eau, soit par dépôt de sa solution sursaturée, soit par évaporation spontanée.

En solution aqueuse étendue il se transforme complètement en glucose β, en quelques minutes à l'ébullition, en sept à huit heures à 15°, en plus de trente heures à 0°, et instantanément par une addition de 1/100° de potasse.

Mais cette tranformation est moins complète en liqueur concentrée, comme on peut le voir par les résultats ci-contre obtenus avec des solutions de plus en plus riches en glucose. Elles ont été chauffées quinze minutes à 100° et examinées le lendemain au

(1) *Comptes rendus*, t. **120**, p. 630.

polarimètre à la température de 20°, le glucose employé étant anhydre $C^6H^{12}O^6$.

P.	V.	l.	α.	α_D.
1gr	60cc	2d	1°75	52°5
1	40	»	2,60	52
1	30	»	3,50	52,5
1	20	»	5,25	52,5
1	10	»	10,50	52,5
2	10	»	21,40	53,5
3	10	»	32,50	54,1 (1)
4	10	»	43,50	54,3 (2)
5	8,2	1	33,60	55,1 (3)
6	9,8	»	33,25	54,3 (4)

Si les pouvoirs rotatoires supérieurs à $+52°,5$ étaient dus à la concentration des solutions, on devrait, en diluant celles-ci, retrouver immédiatement $a_D = +52°,5$; or, il n'en est rien. En étendant la solution $a_D = +54°,3$ à 4 volumes, on lit aussitôt $\alpha = 10°,8$, puis le lendemain $\alpha = 10°,5$, d'où $a_D = +52°,5$. On obtient de même et immédiatement $a_D = +52°,5$ en ajoutant 1/60° de potasse.

($V = 12^{cc},6$ solution $a = +10°,8 + 1^{cc}$ KHO à 2 0/0 $= 13^{cc},6$; $p = 1^{gr},26$; $\alpha = 9°,8$; d'où $\alpha_D = +52°,49$. Une heure après on lisait encore $\alpha = 9°,8$; la transformation du glucose α en glucose β était donc complète.)

C'est donc à des mélanges de glucoses α et β qu'il faut attribuer les pouvoirs rotatoires plus élevés qu'on obtient avec les solutions concentrées.

Action de l'alcool. — Le glucose α se change aussi dans l'alcool en glucose β, mais moins vite que dans l'eau, et cette transformation est limitée par la teneur en glucose ainsi que par le titre alcoolique de la solution. Avec l'alcool à 60°, par exemple, elle demande deux jours à la température de 15° et s'arrête à $\alpha_D = +55°,25$ pour une solution à 6,5 0/0, alors qu'on a $\alpha = +56°$ pour une solution à 22 0/0 obtenue à l'ébullition. En chauffant à 100° en tube scellé une solution de glucose dans l'alcool à 90°, on obtient $\alpha_D = +60°,1$ et dans l'alcool à 95° $\alpha_D = +61°,8$.

Comme on pouvait s'y attendre, l'alcool produit également la transformation d'une partie du glucose β qu'il a dissous en glu-

(1) Glucose 3 grammes; eau 8 grammes.
(2) Glucose 4 grammes; eau $7^{gr},3$.
(3) Glucose 5 grammes; eau 5 grammes.
(4) Glucose 6 grammes; eau 6 grammes.

cose α. Si on étend d'alcool une solution aqueuse du glucose β, le pouvoir rotatoire, examiné aussitôt, est encore le même, la déviation α tombant proportionnellement à la dilution ; mais peu à peu à froid et rapidement à chaud, ce pouvoir remonte à celui auquel arrive à se fixer une solution de même titre alcoolique faite directement. C'est, on le voit, l'inverse de ce qui se passe avec les solutions aqueuses concentrées de glucose quand on les étend d'eau.

Le glucose α ne cristallise pur dans l'alcool avec $a_D = +106°$ que dans des conditions déterminées.

Si on porte de l'alcool à 90 ou 95° à l'ébullition, qu'on l'agite quelques instants avec un excès de glucose déshydraté, puis qu'on filtre rapidement, du glucose α anhydre cristallise presque aussitôt que l'alcool se refroidit. Mais si on maintient quelque temps l'ébullition, une plus grande quantité de glucose α se transforme en glucose β, et il arrive un moment où le pouvoir rotatoire cesse de baisser : il est alors voisin de $a_D = +62°$. Ces solutions, si elles sont concentrées, laissent alors cristalliser des mélanges de glucoses α et β. En fractionnant les cristallisations, j'ai obtenu, par exemple, pour une même opération $a_D = +70°$, 80°, 93° et 102°. Si même le refroidissement est rapide, il se dépose quelquefois un sirop qui met assez longtemps à cristalliser spontanément, mais qui se prend rapidement en magma cristallin quand on le délaye dans l'alcool absolu. Par une ébullition de deux ou trois heures, l'alcool à 99°,4 dissout 1/30 de son poids de glucose anhydre, et le sucre qui s'en dépose cristallisé au bout de quelques jours a comme pouvoir rotatoire $\alpha_D = +64\text{-}66°$. Or, tous ces produits à pouvoirs rotatoires différents, dissous dans l'eau, finissent par revenir à $a_D = +52°,5$; ce sont donc bien des mélanges de glucoses α et β.

Le glucose α n'étant pas stable en solution, on voit que les solubilités dans l'eau et dans l'alcool qu'on a assignées au glucose ordinaire ne sont pas les siennes propres, mais celles du glucose β ou de mélanges des deux glucoses.

Glucose β.

Ce glucose peut s'obtenir cristallisé, soit à chaud, soit à froid. Dans le premier cas, il suffit de maintenir au bain-marie bouillant et en l'agitant sans cesse, une solution de glucose bien pur. Quand il ne reste plus guère qu'un dixième d'eau, la cristallisation commence ; le sirop se trouble, s'épaissit en consistance de miel grenu et enfin se change en une masse friable qu'on achève de dessécher complètement en la portant aussitôt à l'étuve chauffée à 98° (a).

On peut encore fondre du glucose ordinaire anhydre et, quand il s'est refroidi à 100° et est encore pâteux, y incorporer un peu du précédent. On porte à 95-98°, et le glucose β ne tarde pas à cristalliser (*b*).

Pour l'avoir cristallisé à froid, on dissout le produit obtenu à chaud dans son poids d'eau froide et à cette solution on ajoute peu à peu une grande quantité d'alcool absolu refroidi à 0°, en évitant avec soin qu'il se précipite un sirop qu'il faudrait alors rejeter. En battant vivement le mélange dans un verre à pied avec une baguette de verre, on provoque sur les parois la cristallisation rapide du glucose β avant qu'il ait eu le temps de se transformer partiellement en glucose α, et, en vingt à trente minutes, il se précipite en cristaux microscopiques anhydres. On les essore à la trompe et on les dessèche sur l'acide sulfurique, puis à 100°, pour chasser les dernières traces d'alcool (*c*).

On l'obtient encore et plus pur en précipitant par l'alcool absolu, comme il vient d'être dit, une solution de glucose concentrée et encore tiède (*d*).

Selon le procédé qui l'a donné, le glucose β peut avoir un pouvoir rotatoire inférieur ou supérieur d'un degré à $a_D = +52°,5$: inférieur, par suite d'un peu de glucose γ qui s'est formé, si le sucre a été trop chauffé ; supérieur, au contraire, si la cristallisation dans l'alcool a été trop lente.

Le glucose β se dissout rapidement à 19° dans moitié de son poids d'eau ; mais, au bout d'une heure, cette solution, qui est sursaturée, commence à cristalliser et à déposer du glucose α. Cette transformation du glucose β en glucose α s'accomplit de même en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour le tenir en dissolution, comme le montrent les expériences suivantes :

I. — Pendant la préparation à chaud du glucose β, on arrête l'évaporation quand le produit commence à cristalliser ; il contient alors 1/10e d'eau environ. Or, le glucose β n'étant stable en présence de l'eau qu'à 100°, pendant le refroidissement une partie se transforme déjà en glucose α et l'on trouve $a_D = +56°,3$ (rapporté à $C^6H^{12}O^6$) ; le lendemain a_D était monté à 58°,6 ; le deuxième jour, à 75°,3 ; le quatrième, à 94°,5 et le sixième, à 103°,7.

II. — On met à l'étuve chauffée à 75-80° une autre partie du produit précédent $a_D = +56°,3$, jusqu'à ce qu'il ait perdu toute son eau ; il marque alors $a_D = +83°,7$.

Solubilité. — On a vu que dans les solutions alcooliques ou aqueuses de glucose (quand les dernières sont à plus de 10 0/0), la transformation du glucose α en glucose β n'est pas complète ; il

s'établit un équilibre entre les quantités respectives des glucoses β et α qui peuvent y coexister, équilibre qui est réglé par le titre alcoolique et la teneur de la solution en glucose. Il en résulte que lorsqu'on dose le glucose contenu dans des solutions saturées de glucose β et arrivées à cet état d'équilibre, on n'a pas la solubilité de ce glucose pur, mais celle d'un mélange à pouvoir rotatoire un peu supérieur. Sous cette réserve, voici les solubilités que j'ai observées pour le glucose β.

Quand on agite de l'eau froide avec un grand excès de glucose ordinaire ou α, elle s'en sature; puis le glucose α se transformant en glucose β plus soluble, une nouvelle quantité se dissout, qui se tranforme également en glucose β et ainsi de suite, jusqu'à ce que la liqueur soit complètement saturée de ce dernier, ce qui n'arrive qu'après un temps assez long; on sait, en effet, avec quelle lenteur le glucose se dissout dans l'eau froide. Le dosage du glucose d'une telle solution donne alors la solubilité du glucose β.

En prolongeant pendant douze jours aux environs de 15° le contact de l'eau avec un grand excès de glucose, j'ai obtenu une solution qui, évaporée à l'air libre, a laissé cristalliser 1^{gr},163 de glucose hydraté pour 2^{gr},431 de solution. 1 partie de glucose hydraté se dissout donc à la température ordinaire dans 1,09 partie d'eau ou 1 partie de glucose anhydre dans 1,32 partie d'eau en se transformant en glucose β.

La sursaturation de la solution aqueuse obtenue directement avec le glucose β n'avait pas permis d'établir sa solubilité dans l'eau froide. Or, il se comporte de même avec l'alcool à 60° où il se dissout rapidement à froid dans 1,5 partie; puis, peu d'instants après, la liqueur se trouble, et au bout de quelques heures on a une abondante cristallisation de glucose α.

Pour avoir la véritable solubilité du glucose dans l'alcool à 60°, il faut donc évaporer l'eau-mère de sa cristallisation dans cet alcool. A cet effet, on a dissous à chaud 5 grammes de glucose anhydre dans 10 grammes d'alcool à 60°; la cristallisation n'a pas tardé. Après plus d'un mois, quand tout le glucose en excès s'était déposé, on a exprimé rapidement la masse semi-liquide et on a évaporé 5 centimètres cubes de liqueur à siccité à 100°. Le résidu a pesé 0^{gr},884. On en conclut que le glucose β se dissout à froid dans 4,49 parties d'alcool à 60°. (L'eau-mère alcoolique donnait au polarimètre une déviation de $+10°,45$ avec un tube de 1 décimètre, d'où $a_D = +59°,1$, pouvoir rotatoire qui correspond à un mélange de 7 parties de glucose β et de 1 partie de glucose α).

Le glucose β se dissout à froid dans 24 parties d'alcool à 90°, et

à l'ébullition dans 3,5 parties. Comme contrôle, on a pu dissoudre après deux heures d'ébullition 4 grammes de glucose α anhydre dans 14 grammes d'alcool à 90°. Cette longue ébullition avait aussi été nécessaire pour transformer le glucose α en glucose β.

On trouve de même qu'il se dissout dans 7 parties d'alcool à 95° bouillant et 62 parties du même alcool froid; 30 parties d'alcool à 99°,4 bouillant et 140 parties de cet alcool froid. Ces différentes solubilités diffèrent un peu, on le voit, de celles qu'on assigne généralement au glucose.

Glucose γ.

Quand, après avoir fondu du glucose anhydre, on le chauffe vers 110°, généralement, au bout de quelques heures, la masse amorphe cristallise. Mais cette cristallisation à chaud est quelquefois très lente et capricieuse ; aussi convient-il pour la produire régulièrement de l'amorcer avec des cristaux obtenus dans une opération précédente. Or, si on prend le pouvoir rotatoire du produit cristallisé, on trouve qu'il est inférieur à $a_D = +52°,50$, puis que peu à peu à froid, rapidement à chaud, ou même instantanément par une addition de potasse, il y monte et s'y arrête. Si on fait ensuite cristalliser sa solution, on obtient du glucose ordinaire $a_D = +106°$. Ce qui a cristallisé à 110° n'est donc pas un produit d'altération du glucose, comme l'examen immédiat au polarimètre aurait pu le faire croire ; c'est bien du glucose, mais sous une autre modification, le glucose γ.

Ce glucose se produit déjà en petite quantité quand on chauffe longtemps à 100° le glucose amorphe (obtenu par fusion ou évaporation à chaud) ; mais la température la plus favorable pour sa formation est voisine de 110°.

Quand on en veut préparer une certaine quantité, il faut s'adresser à un procédé plus pratique que celui de la fusion. On fait une solution très concentrée de glucose et on la porte, étalée sur des assiettes, dans une étuve chauffée à 110°; puis on l'y laisse jusqu'à ce qu'elle soit complètement desséchée, ce qui demande toujours un temps fort long, et sept à huit heures seulement si on a eu soin de l'agiter fréquemment (sans la sortir de l'étuve) et de l'ensemencer avec du glucose γ. On a ainsi, le plus souvent, un mélange de glucoses γ et β qu'on sépare l'un de l'autre en mettant à profit la moindre solubilité dans l'alcool fort du glucose γ. On dissout donc le produit brut dans son poids d'eau froide, on décolore avec un peu de noir et, après avoir filtré la solution (tout cela fait aussi vite que possible), on y ajoute assez d'alcool absolu pour avoir

finalement de l'alcool à 90 ou 95°, selon la teneur en glucose γ donnée par un examen polarimétrique préalable, et l'on bat vivement le mélange avec une baguette de verre. Au bout d'un quart d'heure, le glucose γ se dépose en cristaux microscopiques, qu'on essore à la trompe et qu'on dessèche sur l'acide sulfurique, puis à 100°. On répète ce traitement deux à trois fois, soit jusqu'à ce que le pouvoir rotatoire du glucose γ cesse de baisser; il est alors $a_D = +22°,5$.

Le glucose γ se transforme complètement dans l'eau en glucose β dans les mêmes conditions que le glucose α, et son pouvoir rotatoire met à monter à $a_D = +52°,5$ à peu près le même temps que celui du glucose α met à y descendre. Il se dissout immédiatement dans les trois quarts de son poids d'eau à 19° en donnant une solution sursaturée.

L'action de l'alcool sur le glucose γ est la même que sur le glucose β, de sorte que, si l'on chauffe suffisamment des solutions au même titre alcoolique des trois glucoses, elles finissent par avoir le même pouvoir rotatoire.

La transformation du glucose γ dissous, en glucose β ne permet pas de fixer exactement sa solubilité. Elle peut cependant être estimée à la moitié ou aux trois quarts de celle du glucose β d'après la quantité de glucose γ qui se dissout quand on en agite un excès pendant une heure ou deux avec de l'eau ou de l'alcool.

J'ajouterai que la cryoscopie a donné pour les trois glucoses le même poids moléculaire; ils répondent donc à la formule $C^6H^{12}O^6$.

Glucose fondu.

On croit généralement que le glucose qui a été fondu, avec ou sans perte d'eau, a immédiatement en solution le pouvoir rotatoire le plus faible auquel le glucose ordinaire dissous arrive peu à peu. Cela n'est pas tout à fait exact, comme le montrent les expériences suivantes :

I. — On a fondu, au bain de paraffine à 150°, 1 gramme de glucose déshydraté et, après refroidissement, on l'a dissous dans l'eau à 16-18° dans le tube même. La solution a duré quarante-cinq minutes. On a eu $\alpha = +8°,5$ pour $V = 14$ centimètres cubes et $l = 2$; d'où $\alpha_D = +59°$. Trois heures et demie après, α était descendu à 7°,75.

II. — Un autre tube, préparé de même, a donné encore $\alpha = +8°5$, après six minutes. Le lendemain, on lisait $\alpha = +7°,56$.

III. — 1 gramme de glucose hydraté a été chauffé dix minutes

à 100° dans un tube bouché. Il avait subi une demi-fusion. Après refroidissement, on l'a dissous dans l'eau à 16° en neuf minutes et l'on a eu $\alpha = +9°,25$ pour $V = 15$ centimètres cubes; d'où $\alpha_D = +69°,3$ ou, par rapport à $C^6H^{12}O^6$, $\alpha_D = +76°,6$.

IV. — 1 gramme de glucose hydraté a été fondu complètement à 128° en tube ouvert. Il s'est évaporé 0gr,03 d'eau. On a dissous le glucose dans l'eau à 16-18° en douze minutes, et l'on a eu $\alpha = +7°,4$ pour $V = 15$ centimètres cubes; d'où $\alpha_D = +57°,4$ (pour $C^6H^{12}O^6$). Le lendemain, on a lu $\alpha = 6°,4$; d'où $\alpha_D = +53°$.

V. — Un autre tube, préparé de même, a donné $\alpha = 9°,5$ pour $V = 11$ centimètres cubes; d'où $\alpha_D = +57°,7$ (pour $C^6H^{12}O^6$). Durée de la solution : vingt-cinq minutes à 25°.

VI. 1 gramme de glucose γ fondu à 150° a donné $\alpha = 9°,5$ pour $V = 12$ centimètres cubes; d'où $\alpha_D = +57°$. Durée de la solution : quinze minutes.

Le glucose fondu a donc immédiatement en solution un pouvoir rotatoire qui est voisin de $a_D = +59°$ et qui peu à peu descend et se fixe à $a_D = +52°,5$. C'est soit un mélange de glucoses α et β, soit peut-être même un quatrième état isomérique du glucose.

N° 128. — Nouvelle synthèse de quelques nitriles aromatiques; par M. A. DESGREZ.

Les réactions du cyanogène, radical composé, ont permis depuis longtemps de rapprocher ce corps des éléments de la famille du chlore. Cette analogie permettait de supposer que le cyanogène pourrait se substituer à l'hydrogène des composés organiques comme le chlore lui-même. J'ai cherché à réaliser cette substitution pour les carbures aromatiques et j'ai eu recours, à cet effet, à la méthode au chlorure d'aluminium de MM. Friedel et Crafts qui donne généralement de bons résultats.

Je l'ai appliquée jusqu'à présent à cinq carbures que j'ai pu transformer en nitriles avec un rendement moyen de 12 0/0. Ces carbures sont le benzène, le toluène, deux xylènes et le mésitylène.

Synthèse du nitrile benzoïque. — MM. Friedel et Crafts ont obtenu ce nitrile en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. La réaction se fait avec dégagement d'acide chlorhydrique.

$$C^6H^6 + CAzCl = C^6H^5CAz + HCl.$$

On a également obtenu le benzonitrile en faisant passer dans un tube chauffé au rouge du benzène en vapeur et du cyanogène.

Dans mes expériences, j'ai préparé le cyanogène par décomposition du cyanure de mercure par la chaleur, décomposition qui est notablement facilitée par la présence d'une petite quantité de chlorure mercurique. Il n'est pas nécessaire, en effet, d'employer ce sel en proportion théorique. Comme la réaction

$$C^2Az^2Hg + HgCl^2 = Hg^2Cl^2 + C^2Az^2$$

est très exothermique, il suffit qu'elle ait lieu sur une certaine portion de la masse pour faciliter la décomposition du cyanure.

Dans une première opération, j'ai fait réagir le gaz sur le benzène porté à l'ébullition et, pour prolonger le contact, j'ai opéré sous une pression de quelques centimètres de mercure. Au sortir de la cornue, le cyanogène passe dans un flacon renfermant un peu de mercure dans lequel plonge le tube adducteur. Il se rend ensuite dans un ballon renfermant du benzène et installé dans un bain-marie. Ce ballon est relié par un refrigérant incliné avec un flacon renfermant une solution alcaline étendue destinée à absorber l'acide cyanhydrique et le cyanogène en excès. Le tube de dégagement plonge enfin, sous la solution alcaline et de 5 centimètres environ, dans une colonne mercurielle destinée à maintenir dans l'appareil une légère pression, 10 grammes de chlorure d'aluminium sont ajoutés par petites portions dans le benzène où le tube cyanogène doit pénétrer aussi profondément que possible. Il est nécessaire d'agiter de temps en temps le ballon pour favoriser la réaction. On reconnaît d'ailleurs facilement qu'elle se fait bien lorsque le gaz dégagé, qui est de l'acide cyanhydrique, noircit à peine la solution alcaline; s'il était surtout formé de cyanogène, la solution alcaline brunirait rapidement par formation abondante de composés azulmiques.

Le contenu du ballon est ensuite versé dans un excès d'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique; on décante le liquide surnageant qui est lavé deux fois puis séché et distillé. Le résidu de la distillation du benzène donne, par rectification, une portion abondante passant de 185 à 195°; la majeure partie distille à 190-191°, point d'ébullition du nitrile benzoïque. J'ai isolé 22 grammes de ce nitrile qui a été caractérisé par formation de ses principaux dérivés.

Amide $C^6H^5.COAzH^2$. — 3 grammes de nitrile sont additionnés de 5 centimètres cubes d'eau, et de 2 grammes d'acide sulfurique et le mélange est chauffé légèrement. L'amide se sépare à froid. On la fait cristalliser dans l'alcool; elle fond à 128°.

Éther $C^6H^5CO^2C^2H^5$. — On dissout 15 grammes de nitrile dans

30 grammes d'alcool à 90° et la solution est traitée à l'ébullition par un courant d'acide chlorhydrique pendant deux heures. Il se sépare un volumineux dépôt de chlorhydrate d'ammoniaque. On distille l'alcool et entraîne l'éther par la vapeur d'eau. Il bout à 205-206° après deux rectifications.

Acide $C^6H^5CO^2H$. — 6 grammes de l'éther précédent sont dissous dans l'alcool avec 10 grammes de potasse; on chauffe la solution pendant quelques instants, on distille l'alcool, étend le résidu de 60 grammes d'eau, et traite ce liquide aqueux par un excès d'acide chlorhydrique. Il se forme un abondant précipité blanc qui est essoré et purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. L'acide obtenu fond à 121°.

Ces diverses transformations suffisent à démontrer qu'elles ont bien eu le nitrile benzoïque pour point de départ. Celui-ci a pris naissance, en présence du chlorure d'aluminium, par substitution du groupement CAz à l'hydrogène du carbure.

$$C^6H^6 + C^2Az^2 = C^6H^5CAz + HCAz.$$

J'ai dû faire quelques nouvelles expériences destinées à la détermination des circonstances les plus favorables au rendement. Elles montrent qu'il est inutile d'établir une certaine pression dans l'appareil.

La réaction se fait d'ailleurs à froid et donne même ainsi une petite quantité de phénylcarbylamine.

La température d'ébullition du benzène paraît être la plus favorable au résultat de l'opération. Quant aux doses de chlorure d'aluminium, les opérations faites avec 40 grammes donnent les mêmes quantités de nitrile que celles effectuées avec 15 ou 20 grammes.

La quantité de benzène exerce, au contraire, une influence remarquable sur le résultat de l'expérience. Avec 150 grammes de carbure, on observe nettement l'odeur de carbylamine dans les produits de la réaction.

Avec 600 grammes de benzène et une quantité constante de cyanogène, le rendement en nitrile est doublé; il ne se fait plus de carbylamine.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 129. — Sur les causes de la coloration et de la coagulation du lait par la chaleur; formation d'acide formique aux dépens de la lactose; par MM. P. CAZENEUVE et E. HADDON.

La chauffe du lait à l'air pendant un certain temps le colore en jaune et amène sa coagulation. Au bain-marie, il faut dix à quinze

heures. A l'ébullition, le phénomène est plus rapide. A 130°, la coagulation et la coloration très accentuées du lait ont lieu avant une heure.

La stérilisation du lait à 110° pendant une demi-heure détermine constamment une légère coloration du lait. En prolongeant la chauffe, la coloration s'accentue et la coagulation peut se manifester.

Ces deux phénomènes de coloration et de coagulation sont concomitants, c'est-à-dire que la coagulation apparait dès que la coloration jaune acquert une certaine intensité.

Que se passe-t-il? Il y a intérêt théorique et même pratique à fournir une explication scientifique. Beaucoup d'auteurs ont vu dans ce jaunissement du lait une oxydation de la lactose. C'était là l'opinion que M. Duclaux émettait dans sa chimie microbiologique de l'*Encyclopédie chimique de M. Frémy* (1). Plus tard, dans son intéressant livre sur le lait (2), l'éminent auteur revient sur cette première manière de voir et estime que l'altération de la caséine à l'air est cause du phénomène.

Il s'appuie sur ce fait que le lait jauni par la chaleur, coagulé par addition d'acide, donne un coagulum de caséine coloré retenu par le filtre, tandis que le liquide passe incolore.

Cette explication ne nous a pas paru à l'abri de toute critique. La caséine coagulée au sein du lait coloré pouvait se teindre et décolorer le petit lait par une sorte de collage, sans pour cela être elle-même altérée.

Nous avons dû instituer une série d'expériences systématiques pour préciser la cause de ce double phénomène de coloration et de coagulation du lait par la chaleur.

Expérience I. — Du lait frais a été chauffé à 130° pendant une heure. Nous constatons un coagulum de caséine jaune au sein d'un liquide caramel très acide.

A la distillation, nous constatons que l'eau entraîne un acide volatil. Cette eau distillée acide peut coaguler le lait. De plus, elle donne toutes les réactions de l'acide formique.

Expérience II. — Nous chauffons à 130°, pendant une heure, les deux solutions suivantes A et B :

A.	Eau	100gr
	Lactose	5
	Phosphate bisodique	0,5

(1) E. Duclaux, Microbiologie (*Encyclopédie chimique*, 1883, p. 532).

(2) E. Duclaux, *Le lait*, 1887, p. 135; chez J.-B. Baillières.

B.	Eau	100gr
	Lactose	5
	Carbonate de soude	0,1

Les liquides ont jauni et sont devenus acides, d'alcalins qu'ils étaient. Distillés avec un peu d'acide sulfurique, ils donnent comme le lait de l'eau chargée d'un acide volatil ayant toutes les réactions de l'acide formique. Nous avons cherché, dans cette expérience, à faire une sorte de petit lait artificiel et à mettre en relief le rôle possible de la lactose dans la coloration et l'acidification du lait, indépendamment de toute intervention des matières grasses et de la caséine.

Expérience III. — Du lait frais a été chauffé sept heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. Un autre échantillon a été chauffé quatorze heures au bain-marie, également au réfrigérant ascendant. Ces deux laits, fortement colorés en jaune rougeâtre, se sont coagulés à la distillation ; après acidification par l'acide sulfurique, ils ont donné de l'acide formique. L'opération ayant été effectuée, dans ces deux essais, sur un litre de lait, nous avons pu recueillir une quantité suffisante d'acide formique pour isoler du liquide distillé, après addition de céruse, du formiate de plomb cristallisé.

Expérience IV. — En faisant bouillir 10 grammes de lactose en solution dans 200 grammes d'eau avec 1 gramme de phosphate bisodique, et cela pendant sept heures au réfrigérant ascendant, le liquide fortement coloré donne à la distillation, après addition d'acide sulfurique, une notable proportion d'acide formique.

Quatorze heures de chauffe au bain-marie d'une solution de lactose à 4 0/0 avec alcalinisation par la soude, le carbonate ou le phosphate bisodique, donnent également un liquide coloré donnant à la cristallisation de l'acide formique après acidification par l'acide sulfurique. Nous avons préparé, comme avec le lait, du formiate de plomb avec ces liquides distillés. L'expérience démontre que la lactose, chauffée à l'air avec les alcalis ou sels alcalins, s'oxyde en donnant des acides parmi lesquels on constate l'acide formique. Hoppe a d'ailleurs reconnu que la lactose s'oxyde, en présence des alcalis, en donnant de l'acide formique et de l'acide lactique. Nous démontrons qu'au sein du lait la même transformation s'opère au contact des sels alcalins normalement renfermés dans ce liquide. C'est là le point nouveau de cette étude.

La caséine intervient-elle dans le phénomène ?

Expérience V. — Pour résoudre la question, nous avons pré-

paré de la caséine pure par les procédés connus. Nous l'avons chauffée à 130° en tube scellé pendant une heure avec de la soude en excès, sans qu'elle subisse aucune altération (1 gr. de caséine dissoute dans 20 gr. d'eau avec 1gr,5 de soude caustique). La même opération, répétée avec le carbonate de soude et le phosphate de soude, n'a également donné aucune altération de cette matière albuminoïde.

Expérience VI. — Nous avons chauffé à 130° pendant une heure le mélange suivant : eau, 25 centimètres cubes ; lactose, 2 grammes ; caséine, 1 gramme ; soude caustique, 0gr,50.

Le liquide, fortement coloré, renferme de la caséine partiellement coagulée, colorée en brun par les matières colorantes provenant sans aucun doute de l'oxydation de la lactose. C'est le phénomène qui se passe avec le lait, où la caséine colorée et coagulée est teinte par les produits d'oxydation de la lactose.

Nous concluons de ces expériences :

1° Que le jaunissement du lait par la chaleur est dû à l'oxydation de la lactose en présence des sels alcalins du lait ;

2° Que la lactose, dans cette oxydation, donne des acides et entre autres de l'acide formique facile à constater, dont la présence suffit à expliquer la coagulation du lait comme il arrive avec n'importe quel acide ;

3° Que la caséine coagulée n'est pas altérée dans ces conditions, mais simplement teinte en jaune par les corps transformés aux dépens de la lactose.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

N° 130. — Sur le pouvoir tinctorial des phénols pour les mordants ferriques; par M. P. SISLEY.

Comme on le sait, un très grand nombre de phénols donnent avec les sels ferriques des colorations ou des laques colorées qui sont considérées comme une des caractéristiques du groupe phénolique.

Dans certains cas, on a de véritables laques insolubles, sans que l'on sache d'une façon certaine si l'on a affaire à de simples sels ou si le sel ferrique est entièrement ou partiellement réduit et le corps phénolique plus ou moins modifié dans sa constitution.

Dans d'autres cas, le sel ferrique agit manifestement comme un simple oxydant en engendrant des produits d'oxydation colorés.

La richesse de certaines de ces réactions colorées m'a engagé à étudier les phénols au point de vue de leur application à la teinture, en présence des mordants de fer.

Jusqu'à présent, parmi les nombreux corps renfermant des groupes phénoliques, seuls les tannins et, dans une certaine mesure, l'acide gallique, ont été utilisés en teinture, et je n'ai trouvé mention nulle part d'une recherche de ce genre.

Après quelques essais, je ne tardai pas à reconnaître que si un très grand nombre de phénols donnaient avec les sels ferriques de riches et belles réactions colorées, le nombre de ceux possédant la propriété de se fixer sur les fibres mordancées aux sels de fer était assez restreint.

Les essais de teinture ont été pratiqués, soit sur la soie mordancée au *Rouil* (sous-sulfate ferrique), soit sur cretonne imprimée avec un mordant ferrique convenable (l'acétonitrate m'a donné les meilleurs résultats). L'étoffe, après oxydation, était vaporisée et dégommée en carbonate de soude.

La teinture se faisait à chaud. dans l'eau distillée, additionnée dans certains cas de carbonate de chaux, afin de neutraliser les groupements acides de certains acides phénols.

Après de très nombreux essais, je pus établir les règles suivantes :

1° Aucun monophénol ne teint les mordants de fer.

C'est ainsi que le phénol, les crésols, le thymol, les nitrophénols, l'acide salicylique, le salicylate de méthyle, l'acide orthocrésotinique, l'acide paraoxybenzoïque, l'acide métaoxybenzoïque, l'acide mélilotique, l'aldéhyde salicylique, etc., ne teignent pas les mordants de fer ;

2° Parmi les diphénols :

La résorcine et l'hydroquinone ne teignent pas, pas plus que leurs dérivés de substitution, tandis que la pyrocatéchine teint très bien les mordants ferriques en noir verdâtre. Les substitutions dans la molécule de pyrocatéchine modifient les nuances sans annihiler le pouvoir tinctorial qui se trouve même exalté dans certains cas.

C'est ainsi que l'homopyrocatéchine, l'acide protocatéchique, l'acide monobromoprotocatéchique, l'acide caféique, l'acide bromocaféique, l'aldéhyde protocatéchique, etc., teignent les mordants de fer.

L'éthérification d'un groupe OH annihile le pouvoir tinctorial,

c'est ainsi que l'eugénol, le gaïacol, l'acide vanillique, la vanilline et l'isovanilline, l'acide méthylprotocatéchique, de même que les éthers saturés, acide diméthylprotocatéchique, l'acide pipéronylique, le pipéronal, etc., ne teignent plus les mordants de fer.

Parmi les trioxybenzènes, la phloroglucine et ses dérivés seuls ne teignent pas les mordants de fer, l'oxyhydroquinone et le pyrogallol teignent très bien. Exemple : l'oxyhydroquinone, l'acide oxyhydroquinone carboné, le pyrogallol, l'acide gallique, le gallate d'éthyle, l'acide dibromo et monobromogallique, la gallamide, la gallamide bromée, la gallanilide et son dérivé bromé, le tribromopyrogallol, l'acide pyrogallocarbone et son dérivé monobromé, etc.

Tandis que les dérivés dans lesquels deux OH au moins sont éthérifiés ne teignent plus les mordants de fer. Exemple : l'acide triacétyl et diacétylgallique, la triacétylgallamide, l'acide triméthylgallique, etc.

En résumé, les deux groupements

OH OH OH OH OH

et leurs dérivés de substitution sont de véritables colorants vis-à-vis des fibres mordancées aux sels ferriques.

Comme on le voit, les polyphénols vis-à-vis des mordants ferriques, obéiraient à la règle que M. de Kostanecki a fixée pour les isomères de l'alizarine, qui ne sont de véritables colorants qu'autant que les deux oxhydryles sont en position ortho.

Cette règle a été déjà étendue à d'autres chromophores, tels que ceux de l'anthraquinoléine, du phényloxanthranol, de la naphtoquinone, du styrogallol, de l'oxyde de diphénylènecétone (xanthone), de la diphénylcétone, des oxazines du groupement azoïque, etc.

Même l'introduction du groupe chromophore NO^2 dans les dérivés orthodihydroxyliques les plus simples du benzène, tels que la pyrocatéchine et le pyrogallol, confère à ces colorants la propriété de teindre les mordants de chrome, fer, alumine, nickel, étain, urane, etc. Mais ce qui distingue les simples orthodiphénols ne renfermant pas de groupes chromophores et possédant la propriété de teindre les mordants de fer, c'est qu'ils ne teignent aucun des autres mordants précités, exception doit être faite cependant pour le bistre de manganèse.

Certains monophénols orthosubstitués possèdent la propriété de conférer aux matières colorantes azoïques dans lesquels ils entrent,

la propriété de teindre les mordants. C'est ainsi que l'acide salicylique est si employé dans la fabrication des azoïques pour mordants : chrysamine, jaune foulon, rouge solide diamine F, noir diamant, etc.

Nous avons vu que l'acide salicylique, l'orthoamidophénol, etc., ne sont pas des colorants vis-à-vis des mordants de fer, la condition nécessaire pour cette nouvelle fonction tinctoriale étant la présence de deux oxhydriles en ortho.

Au point de vue pratique, la sensibilité aux acides des laques de fer ainsi obtenues, ne permet pas de prévoir un grand avenir à ce genre de teinture, quoique certains acides phénols donnent de très belles teintes; je citerai entre autres l'acide monobromopyrogallocarboné $C^6BrHCOOH(OH)^3.H^2O$ qui donne une nuance marine très belle.

Je crois cependant que cette réaction des orthodiphénols si facile à effectuer, rendra des services dans les recherches analytiques.

Jusqu'à présent, mes recherches ont porté spécialement sur les dérivés benzéniques; quelques essais effectués avec les dioxynaphtalines et les oxydiphényles, permettent d'espérer qu'il en sera de même avec d'autres carbures.

(Travail fait au laboratoire d'essais et de recherches de MM. Renard, Villet et Bunand, teinturiers à Lyon.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Solubilité des bromures de strontium anhydre dans l'alcool; FONZES-DIACON [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 1, p. 59]. — La solubilité est à peu près constante entre 0° et 40°.

100 grammes d'alcool dissolvent 64gr,5 de sel anhydre.

La densité de la dissolution est 1,210 à 0°.

La liqueur abandonnée à elle-même dans des flacons bouchés. laisse déposer des prismes orthorombiques répondant à la composition $2SrBr^2.5C^2H^6O$. P. ADAM.

Sur un nouveau mode de préparation de l'acide chloroplatineux et de ses sels; Léon PIGEON (*C. R.*, t. 120, p. 681). — Le mode de préparation ordinaire de l'acide chloroplatineux, par réduction de l'acide chloroplatinique au moyen de l'acide sulfureux,

donne, si on n'emploie pas juste la quantité de réducteur nécessaire, des produits impurs ou difficiles à purifier.

Les autres méthodes proposées ont également des inconvénients.

On fait disparaître ces difficultés en employant la méthode suivante, facile à suivre et ne laissant dans la dissolution, une fois la transformation faite, aucune matière soluble à séparer du produit que l'on prépare.

L'acide chloroplatinique que l'on veut transformer est pesé tout d'abord. Les cristaux qu'il donne, lorsque sa dissolution s'évapore, répondent, comme on sait, à la formule $PtCl^6H^2 + 6H^2O$. Une molécule de ce produit (517 gr,) est saturée exactement par une molécule de carbonate de baryte pur et sec (197 gr.) que l'on pèse avant de le faire réagir. La liqueur contient alors en dissolution uniquement du chloroplatinate de baryum; on pèse alors une molécule de dithionate de baryum

$$S^2O^6Ba + 2H^2O = 333^{gr}.$$

On dissout cette matière dans trois fois son poids d'eau chaude. On mélange les deux liqueurs dans un ballon fermé incomplètement par un bouchon de verre, pour éviter une évaporation trop forte. On chauffe ce ballon à 100° au bain-marie pendant vingt-quatre heures. La liqueur se modifie graduellement et, de jaune qu'elle était, prend la teinte rouge des chloroplatinites. En même temps il s'y forme un dépôt blanc de sulfate de baryte.

La réaction peut être représentée comme il suit :

$$PtCl^6Ba + S^2O^6Ba + 2H^2O = PtCl^4H^2 + 2HCl + 2SO^4Ba.$$

Toute la baryte est passée à l'état insoluble. Du réactif employé il ne reste rien dans la liqueur : elle ne contient plus, avec l'acide chloroplatineux, que de l'acide chlorhydrique qui est sans inconvénient.

Comme la solution de l'acide ne cristallise pas, il vaut mieux employer la solution à la préparation du sel de potasse qui forme de beaux cristaux. On ajoutera donc à la liqueur deux molécules de chlorure de potassium (149 gr.). Pendant cette addition de chlorure alcalin, la liqueur ne doit pas précipiter; toutefois, on peut obtenir à ce moment, si la température de 100° n'a pas été assez longtemps maintenue, de petites quantités de chloroplatinate de potasse, jaune, insoluble, qui se trouvent ainsi éliminées. La proportion en est minime lorsque la réaction est bien conduite.

P. ADAM.

Chaleur de formation de l'acétylure de calcium; de FORCRAND (*C. R.*, t. **120**, p. 682). — Les expériences ont été faites avec un échantillon d'acétylure de calcium pur, préparé par M. Moissan au four électrique.

La dissolution dans l'acide chlorhydrique ($36^{gr},5$ dans 2 litres) fut opérée dans un appareil approprié.

C'est un ballon en verre mince pouvant contenir 150 centimètres cubes; il porte un long serpentin formé d'un tube de verre enroulé autour du ballon et terminé par une partie extérieure qui communique avec un tube abducteur pour recueillir les gaz sur le mercure. Le ballon contient la quantité d'acide nécessaire pour la dissolution du carbure supposé pur. Un dispositif particulier permet de maintenir le carbure, pesé exactement, au-dessus de la liqueur acide pendant la période préliminaire de l'expérience calorimétrique et de l'y plonger au moment voulu par la manœuvre d'un tube extérieur. Tout l'appareil est placé dans l'eau d'un calorimètre de 1 litre, contenant 700 grammes d'eau. La masse totale en eau de tout le système est de 800 grammes environ.

L'expérience dure de quinze à vingt minutes.

On ne peut apprécier qu'approximativement la quantité du carbure employé par la pesée directe, car il contient toujours 2 à 3 0/0 de carbone qui reste insoluble. On en a une évaluation plus exacte par le volume d'acétylène dégagé, gaz dont on vérifie la pureté, ou bien par la pesée du résidu du carbone insoluble dont le poids est retranché du poids de la matière employée.

Mais il vaut encore mieux déterminer exactement l'acidité de la liqueur finale du ballon (laquelle est toujours un peu acide lorsqu'on a mis la quantité d'acide équivalente au poids du carbure supposé pur). Ce titre acide permet de calculer le poids du carbure réellement dissous.

D'ailleurs, ces procédés ont fourni des résultats assez concordants.

On a trouvé ainsi, à $+13°$

C^2Ca sol. $+ 2HCl(36^{gr},5 = 2^{lit}) = C^2H^2$ gaz $+ CaCl^2$ diss. dans 4^{lit}. $+58^{Cal},25$

comme moyenne de deux expériences qui ont donné $+58,37$ et $+58,13$.

Pour en déduire la chaleur de formation de l'acétylure de calcium, il faut tenir compte :

De la chaleur de formation de l'acétylène, soit :

$-58^{Cal},1$ à partir de C^2 diamant

ou $-51^{Cal},5$ à partir de C^2 amorphe,

d'après les dernières déterminations de MM. Berthelot et Matignon; de la réaction

$$Ca\ sol. + 50^{lit}\ d'eau = CaO^2H^2\ dissous + H^2\ gaz \ldots \quad +81^{Cal},1$$

enfin de la chaleur de neutralisation

$$CaO^2H^2\ dissous\ dans\ 50^{lit} + 2HCl\ dissous\ dans\ 4^{lit}. \quad +28^{Cal}$$

On trouve ainsi :

	Cal
C^2 diamant + Ca sol. = C^2Ca sol..................	— 7,25
C^2 amorphe + Ca sol. = C^2Ca sol................	— 0,65

D'après M. Berthelot, dans la formation directe de l'acétylène, l'arc électrique aurait pour effet de volatiliser le carbone qui, à l'état gazeux, se combinerait à l'hydrogène avec dégagement de chaleur. La chaleur de volatilisation du C^2 diamant serait donc supérieur à $58^{Cal},1$; d'après certains calculs, elle devrait atteindre $42,1 \times 2 = 84^{Cal},2$ pour C^2 diamant et $38,8 \times 2 = 77^{Cal},6$ pour C^2 amorphe; de sorte que, en réalité, l'acétylène serait formé avec un dégagement de chaleur de $+26^{Cal},1$ à partir de C^2 gazeux. Si on adopte ce nombre, on aurait pour la chaleur de formation de l'acétylène de calcium.

$$+84,2 - 7,25 = +76^{Cal},95$$

à partir de Ca solide et de C^2 gazeux, c'est-à-dire dans les conditions de sa préparation au four électrique. P. ADAM.

Action de l'acide orthoaminobenzoïque sur la benzoquinone; J. VILLE et Ch. ASTRE (*C. R.*, t. **120**, p. 684 et 878). — I. Différents chimistes ont déjà fait réagir les amines, les aminophénols, les nitranilines sur les quinones.

Le présent travail a pour but d'étudier l'action de l'acide orthoaminobenzoïque sur la benzoquinone.

1° *Action en liqueur alcoolique.* — Lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'acide o.-aminobenzoïque et de benzoquinone, on obtient une liqueur colorée en rouge pourpre et, après quelques heures, on observe la formation d'un précipité rouge brun cristallisé. Si le mélange s'opère à chaud, ce produit apparaît très rapidement. On maintient au bain-marie pendant cinq à six heures et, après refroidissement, le précipité recueilli sur un filtre est lavé, d'abord à l'alcool, puis à l'eau, jusqu'à ce que cette dernière passe incolore. Le meilleur rendement est réalisé en opérant en solutions

alcooliques à 50° et dans les proportions de 1 molécule d'acide o.-aminobenzoïque pour 1,5 molécule de benzoquinone.

L'analyse se résume dans la formule

$$C^6H^2O^2(AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H)^2,$$

c'est-à-dire que le corps obtenu peut être considéré comme le résultat de la substitution des groupes $AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$ à l'hydrogène de la quinone, dont une partie se transforme en hydroquinone et, de fait, on a retrouvé de l'hydroquinone dans les eaux-mères.

La réaction peut donc s'exprimer ainsi :

$$2(AzH^2.C^6H^4.CO^2H)+3C^6H^4O^2=C^6H^2O^2(AzH.C^6H^4CO^2H)^2+2C^6H^4(OH)^2$$

et le corps obtenu peut être désigné sous le nom d'*acide quinone-di-o.-aminobenzoïque.*

Ce corps se présente en minces lamelles microscopiques, d'un rouge brun, isolées ou réunies en faisceaux, insolubles dans le benzène et la ligroïne, à peine solubles dans l'eau, l'éther, le chloroforme, faiblement solubles dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout en donnant une liqueur colorée en rouge de sang, d'où l'addition d'eau le précipite inaltéré, sous la forme d'un magma rouge brun.

Ce corps présente une réaction faiblement acide ; il décompose lentement les carbonates, avec dégagement de gaz carbonique, surtout quand on opère à chaud. Les bases alcalines le dissolvent très facilement, en donnant des liqueurs de couleur rouge brun foncé. Ces dissolutions se troublent et donnent un précipité brun amorphe quand on les soumet à un courant de gaz carbonique ; toutefois, la précipitation est incomplète et la liqueur qui surnage reste fortement colorée.

Les bases alcalino-terreuses et les amines se comportent comme les alcalis. Les solutions obtenues avec l'eau de chaux et l'eau de baryte, exposées à l'air, se recouvrent, après un certain temps, d'une croûte de carbonate, avec précipitation correspondante du corps primitif.

L'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque devient pâteux vers 315°, puis se décompose sans fondre et charbonne ; parmi les produits de décomposition, on trouve de l'aniline et de l'acide benzoïque.

2° *Action en liqueur acétique.* — En prenant l'acide acétique cristallisable comme dissolvant, on arrive au même résultat.

Après quelques heures d'ébullition, on sépare les cristaux formés, identiques aux précédents.

Les eaux-mères acétiques, très fortement colorées en rouge brun, abandonnent, par évaporation au bain-marie, un corps pâteux, lequel, par le refroidissement, se prend en une masse dure noirâtre. Ce produit, bien lavé à l'eau bouillante et desséché, se présente sous la forme d'un corps noir, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool. Il se ramollit au-dessous de 100° et fond vers 145° en un liquide noir épais.

L'analyse correspond à la formule

$$C^6H^2 \begin{cases} O \\ AzC^6H^4\text{-}CO^2H \\ (AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H)^2 \end{cases}$$

ce qui correspond à la composition d'un corps analogue aux composés obtenus par Zincke et Hebebrand avec les amines à fonctions simples et dans lesquels, en dehors de 2H de la quinone substitués par deux groupes monoatomiques AzH.R'; un oxygène quinonique se trouve remplacé, *comme dans les dicétones*, par un radical divalent (AzR')''.

L'acide o.-aminobenzoïque se comporte donc, vis-à-vis de la benzoquinone, à la façon des amines primaires à fonctions simples. La formation du produit retiré des eaux-mères acétiques montre, comme le composé analogue, la *dianilidobenzoquinone-anilide*, obtenu avec l'aniline, que la benzoquinone présente certaines propriétés communes avec les dicétones (1).

II. Pour faire suite au mémoire précédent, les auteurs ont étudié quelques dérivés de l'*acide quinone-di-o.-aminobenzoïque*, formé par l'action de l'acide aminobenzoïque avec la quinone.

Dérivé potassique $C^6H^2O^2(AzH.C^6H^4.CO^2K)^2,2H^2O$. — L'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque se dissout facilement dans une solution étendue de potasse, en donnant une liqueur fortement colorée en rouge brun. Cette solution s'altère à l'air ; un courant de gaz carbonique en sépare la majeure partie de l'acide quinonique, sous la forme d'un précipité amorphe. Additionnée d'environ dix fois son volume d'éther alcoolique (1 partie alcool absolu, 1,5 partie éther), elle donne un abondant précipité, formé de fines aiguilles, lesquelles, recueillies sur un filtre, lavées à l'éther alcoolique et séchées dans le vide sec, renferment 2 molécules d'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100-105°.

Ce dérivé potassique est sans action réductrice sur l'azotate d'argent et la liqueur de Fehling.

(1) M. Et. Barral (*Bull.*, t. 13, p. 418) vient de démontrer d'une façon très nette que la quinone est une dicétone. (*N. de la R.*)

Dérivé chloro-benzoylé $(AzH.C^6H^4.CO^2H)^2C^6HCl<^{OC^7H^5O}_{OC^7H^5O}$. — Corps d'aspect terreux, de couleur jaune d'ocre, insoluble dans l'eau et la ligroïne, très faiblement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, obtenu en chauffant, dans un appareil à reflux, l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque avec du chlorure de benzoyle. La réaction s'accompagne d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, entre 115 et 120°, ce corps donne de l'acide benzoïque, qui est entraîné par la vapeur d'eau et se dépose sous la forme de lames nacrées, fusibles à 120°.

Le résidu de la calcination de ce corps avec un excès de chaux vive, exempte de chlore, dissous dans de l'acide nitrique étendu, donne, par addition de nitrate argentique, un précipité de chlorure d'argent.

Ces faits s'accordent avec l'analyse du dérivé chloro-benzoylé pour montrer que l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque se comporte, vis-à-vis du chlorure de benzoyle, à la façon des quinones à fonction simple, et qu'il se transforme en dérivé dibenzoylé du composé hydroquinonique monochloré correspondant, d'après l'expression suivante :

$$(AzH.C^6H^4.CO^2H)^2C^6H^2O^2 + 2C^7H^5OCl = HCl + (AzH.C^6H^4.CO^2H)^2C^6HCl<^{OC^7H^5}_{OC^7H^5}.$$

Dérivé nitrosé $(AzAzO.C^6H^4.CO^2H)^2C^6H^2O^2,H^2O$. — On l'obtient en traitant, par son poids de nitrite de sodium, l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque mis en suspension dans soixante fois environ son volume d'un mélange de 2 parties d'acide acétique cristallisable pour 1 partie d'acide nitrique.

Le composé quinonique n'est pas attaqué par ce mélange acéto-nitrique, à la température de 30 à 40° ; la liqueur reste incolore. Mais dès qu'intervient le nitrite de sodium, ajouté par petites portions, le liquide se colore immédiatement en rouge foncé. La réaction commence vers 30° ; on chauffe à 40°, jusqu'à dissolution complète du produit. Après refroidissement, la liqueur, additionnée d'eau, donne un précipité rouge foncé, lequel est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau et séché dans le vide sec. Il renferme 1 molécule d'eau, qu'il perd à 105°.

Ce corps est insoluble dans la ligroïne, presque insoluble dans l'eau et le benzène, assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Chauffé au bain métallique, il se boursouffe vers 180°, donne des vapeurs rouges vers 210° et noircit ensuite en devenant pâteux.

Action des réducteurs. — Les réducteurs semblent transformer l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque en son dérivé hydroquinonique, mais l'instabilité de ce dérivé, son oxydation rapide au contact de l'air, ne permettent pas de le séparer. C'est ainsi que la solution potassique de l'acide quinonique, colorée en un rouge brun intense, se décolore par le zinc et la potasse à chaud, mais reprend très rapidement sa coloration au contact de l'air en régénérant le corps primitif.

Le liquide décoloré et bouillant, recueilli directement par filtration dans la liqueur de Fehling, détermine immédiatement sa réduction, avec formation d'un abondant précipité rouge. Dans les mêmes conditions, l'azotate d'argent ammoniacal donne, après quelques instants, un miroir d'argent métallique, en dehors du précipité d'oxyde provoqué par la potasse du liquide décoloré.

En résumé, l'action des réducteurs et du chlorure de benzoyle sur l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque décèle, dans ce composé, la persistance de la fonction quinone. D'autre part, les recherches de Knapp sur les quinones chlorées ont également montré que les produits obtenus avec les amines primaires doivent être considérés comme dérivant des quinones par la substitution de deux groupes (AzHR')' à 2H.

La constitution de l'acide quinone-di-o.-aminobenzoïque peut donc être représentée par la formule

$$\begin{array}{l} AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H \\ | \\ C^6H^2O^2 \\ | \\ AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H \end{array}$$

P. ADAM.

Recherche de l'abrastol dans les denrées alimentaires ; BELLIER [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 1, p. 298]. — On alcalinise 50 centimètres cubes de vin avec quelques gouttes d'ammoniaque, on ajoute 10 centimètres cubes d'alcool amylique. On agite et on laisse reposer. On évapore l'alcool amylique, on verse sur le résidu 1 centimètre d'acide azotique, étendu de son volume d'eau, on replace au bain-marie, jusqu'à ce que le volume soit réduit de moitié, on transvase dans un tube à essai et on ajoute 1 centimètre cube d'eau qui a servi à laver la capsule. Pour réduire le composé nitré formé, on ajoute 0gr,2 de sulfate ferreux et, après dissolution, de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, jusqu'à précipité permanent, puis 5 centimètres cubes d'alcool et quelques gouttes d'acide sulfurique. On filtre et l'on observe une coloration rouge, s'il y a de l'abrastol.

La même méthode s'applique aux bières, sirops, beurres, etc. Dans le cas de corps gras, on remplace l'alcool amylique par l'alcool éthylique. Pour éliminer les matières colorantes qui ont pu être ajoutées aux gelées ou autres matières, on utilise leur propriété tinctoriale en les fixant sur de la laine. P. ADAM.

Sur l'emploi du chlorure de carbone comme agent de séparation du méthylène de l'alcool éthylique; M. CARI-MANTRAND (*C. R.*, t. **120**, p. 1063). — Le procédé est basé sur la solubilité dans le tétrachlorure de carbone (CCl^4) des impuretés pyrogénées des méthylènes commerciaux (acétate de méthyle, méthylacétal, aldéhyde, méthylamine, phénols, etc.), et sur la séparation de l'acétone et de l'alcool méthylique mélangés à l'alcool vinique, par une distillation en présence d'un chlorure alcalin en dissolution.

Voici le mode opératoire.

On mélange l'alcool dénaturé à un quart de son volume de chlorure de carbone et, après dissolution, on ajoute un excès d'eau salée saturée de façon à insolubiliser le chlorure, environ deux fois et demie le volume primitif. On agite énergiquement le mélange à plusieurs reprises et on laisse déposer. Les impuretés pyrogénées du méthylène passent dans le chlorure de carbone, qui retient également la benzine lourde et les huiles essentielles qui accompagnent les alcools mauvais goût employés à la dénaturation, tandis que l'acétone et l'alcool méthylique restent en dissolution avec l'alcool vinique dans l'eau salée. On décante le chlorure de carbone à l'aide d'un entonnoir à robinet. La solution alcoolique salée est filtrée sur un filtre mouillé, afin de retenir les gouttelettes de chlorure entraîné et l'on procède à la distillation, en ayant soin d'étendre le liquide d'une quantité suffisante d'eau pure, de façon à amener la solution à peser 25° environ à l'alcoomètre.

On distille dans un appareil assez puissant pour donner de l'alcool à 96°,5-97°.

En présence du chlorure de sodium, les produits volatils qui constituent les impuretés de tête gagnent rapidement le haut de la colonne, s'analysent au condenseur, refluent au dernier plateau, où ils s'enrichissent en degré. On conduit l'opération de façon à ne laisser arriver au réfrigérant que des liquides alcooliques très riches, ce dont on s'assure aisément à l'aide d'un thermomètre placé entre le condensateur et le réfrigérant. Si, à ce moment, on recueille à part toute la portion du liquide qui distille au-dessous

de 78°, on aura, à partir de cette température, de l'alcool vinique parfaitement pur, exempt de toute trace d'impuretés pyrogénées.

Par ce procédé, l'alcool dénaturé est nettement régénéré.

Pour récupérer le chlorure de carbone sans avoir besoin de le distiller, il suffit de l'agiter deux ou trois fois avec de l'acide sulfurique concentré et de le laver ensuite à l'eau pure. La solution de sel marin, résidu de la distillation, peut également servir à nouveau.

Le mode de dénaturation adopté par l'État n'offre donc aucune garantie. P. ADAM.

Existence du phosphore en proportion notable dans les huîtres; A. CHATIN et A. MUNTZ (*C. R.*, t. **120**, p. 1095). — Les coquilles d'huîtres renferment du phosphate de chaux et la chair même de ces mollusques contient du phosphore en quantité considérable.

Les huîtres portugaises, même parquées dans les mêmes conditions, contiennent toujours beaucoup plus de phosphore que les huîtres françaises. Dans la coquille, le phosphore est à l'état de phosphate neutre; dans la chair, il est en combinaison directe et intime avec la matière organique. On l'a calculé à l'état d'acide phosphorique dans les analyses suivantes :

Huîtres portugaises : coquilles, 0,118 0/0 d'acide phosphorique; chair, 2,052 0/0, soit environ $0^{gr},384$ par douzaine.

Huîtres françaises : coquilles, 0,06 0/0; chair, 1,836 0/0.

Ces résultats sont fort intéressants pour l'hygiéniste, surtout si on ajoute que la chair de l'huître, fort azotée, est riche en fer.

P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUIN 1895.

Présidence de M. MAQUENNE, *président.*

Est nommé membre résident :

M. TRIOLLET, pharmacien, rue Bonaparte, 31, à Paris.

M. le Président signale un avis du ministère de l'instruction publique, invitant la Société chimique à se faire représenter au Congrès des sociétés savantes.

Le programme des questions proposées est à la disposition des membres de la Société.

M. le Président annonce que la Société française pour l'avancement des sciences tiendra sa séance cette année à Bordeaux, du 4 au 9 août.

Est proposé pour être membre résident :

M. Henri LASNE, ingénieur des Arts et Manufactures, 37, rue Boileau, à Paris, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. THOMAS, en faisant réagir de l'hypoazotide sur une dissolution, soit dans du sulfure de carbone, soit dans du chloroforme, de trichlorure d'antimoine, a obtenu une combinaison ayant pour formule $2SbO^2.2SbOCl^2.Az^2O^5$.

En opérant de même sur le tribromure et le triiodure, il a obtenu un corps ne renfermant plus l'élément halogène. Il correspond à la formule $(Sb^2O^5)^2Az^2O^5$.

MM. BÉHAL et BLAISE communiquent les premiers résultats qu'ils ont obtenus en faisant réagir l'hypoazotide sur l'acide campholénique inactif.

Lorsqu'on fixe sur cet acide 1 molécule d'hypoazotide et qu'on traite le produit de la réaction par le bicarbonate de soude, on

obtient comme résidu un corps solide, bleu, de composition $C^{10}H^{15}AzO^{3}$ et fusible à 133°, qu'ils désignent provisoirement sous le nom de céruléocampholénique.

Si l'on continue l'action de l'hypoazotide, il se produit brusquement un abondant dégagement gazeux et l'on obtient un produit solide, fusible à 175°, de composition $C^{10}H^{15}AzO^{4}$, déjà obtenu par MM. Kachler, Spitzer, Swarts et Zürrer, et désigné par eux sous le nom d'acide nitrocampholénique.

MM. Béhal et Blaise ont reconnu que ce corps ne possédait pas de fonction acide, car il ne rougit pas le tournesol en solution alcoolique, et, d'autre part, il ne décompose pas les bicarbonates; en outre, ce n'est pas un dérivé nitré, car les bicarbonates alcalins en éliminent, à l'ébullition, tout l'azote à l'état d'azotite, avec formation d'une lactone, fusible à 31°, de composition $C^{10}H^{14}O^{2}$.

Cette lactone, traitée par les alcalis à l'ébullition, donne un corps cristallisé, fusible à 126-127°, décomposant à froid les bicarbonates et correspondant à la formule $C^{10}H^{16}O^{3}$; c'est la formule de l'oxyacide correspondant à la lactone et qui, possédant une fonction alcoolique sur une liaison éthylénique, se transforme vraisemblablement en l'acide cétonique isomère.

Ces faits ont conduit MM. Béhal et Blaise à penser que l'azote existe dans l'acide nitrocampholénique à l'état d'éther nitreux, créé sur la fonction lactonique.

```
         R                    R                 R
         |                    |                 |
  O=Az-OC                     C               O=C
       /  \                 //  \                 \
      O    CH-R'           O     C-R'              CH-R'
      |    |               |     |                 |
      CO—CH²               CO—CH²            CO²H-CH²
```

Acide nitrocampholénique. Lactone. Oxyacide.

Cependant l'acide nitrocampholénique, réduit à l'ébullition par l'étain et l'acide acétique, donne, ainsi que l'ont montré MM. Kachler et Spitzer, de l'acide amidocampholénique $C^{10}H^{17}AzO^{2}$, dont le chlorhydrate fond au-dessus de 250° et qui fournit un chloroplatinate. Ce fait peut s'expliquer par la formation d'hydroxylamine aux dépens du groupe éther nitreux : celle-ci donnant avec l'acide cétonique une oxime qui, par réduction, fournit une amine, qui ne serait autre chose que l'acide amidocampholénique, ou encore, en admettant que le groupement éther nitreux a pris sa forme tautomérique, dérivé nitré.

Les auteurs continuent ce travail.

M. Guerbet a préparé un certain nombre de dérivés de l'acide isocampholique qu'il a isolé des eaux-mères de la préparation de l'acide campholique. Il présente à la Société les sels d'ammonium, de potassium, de sodium, de calcium, de strontium, de baryum, les éthers méthylique, éthylique, isopropylique, isobutylique, amylique, le chlorure d'isocampholyle et l'amide isocampholique.

M. Béhal, pour se mettre à l'abri des complications apportées par les acides actifs, a oxydé l'acide campholénique inactif. Comme l'acide actif, il donne, dans les premiers temps de l'oxydation, de l'acide nitrocampholénique et de l'acide hydroxycamphoronique, comme l'ont trouvé MM. Kachler et Spitzer ; mais le produit le plus abondant est un acide bibasique répondant à la formule d'un acide triméthylsuccinique, fusible à 83°,5, donnant un anhydride fusible à 39°. L'acide donne un sel de calcium cristallisant très bien avec $3H^2O$ et dont la solubilité dans l'eau est d'environ 1 0/0.

La formation de l'anile et de l'acide phénylamidé préparés avec l'anhydride n'a pas permis de l'identifier à aucun des acides en $C^7H^{12}O^4$.

Il se forme en même temps, dans l'oxydation, un peu d'acide butyrique.

M. Béhal se propose d'établir la formule de constitution de l'acide $C^7H^{12}O^4$.

SÉANCE INDUSTRIELLE DU MERCREDI 3 JUILLET 1895.

Présidence de M. Maquenne.

Est nommé membre résident :

M. Henri Lasne, ingénieur des arts et manufactures, 37, rue Boileau, à Paris.

M. Philippe Chuit, chimiste à Genève, a déposé un pli cacheté à la date du 26 juin 1895.

M. Dupont communique les résultats d'une série d'analyses opérées sur des échantillons authentiques de saindoux américains. Il établit que les chiffres adoptés comme critérium de pureté, applicables aux saindoux français, ne sauraient être appliqués dans les analyses des saindoux américains.

M. Ferdinand Jean opère, pour l'analyse des saindoux, sur la graisse brute et sur les acides gras liquides séparés par le procédé Lear. Les indices physiques et chimiques, obtenus dans ces

conditions, permettent de reconnaître très sûrement l'addition d'huiles végétales dans les saindoux, même lorsqu'il y a eu addition concomitante de graisses animales concrètes.

M. G. Bertrand présente, au nom de M. Grandjean, un nouveau filtre domestique consistant en un disque de cellulose pure, au travers duquel l'eau passe sous pression. Ce disque est obtenu en défibrant du papier de coton très pur et en comprimant ensuite la pulpe qui résulte de ce défibrage à la presse hydraulique. Les bactéries sont complètement retenues, au début, par le disque de cellulose, et c'est seulement tous les deux ou trois jours, dans les plus mauvaises conditions, qu'il devient nécessaire de changer le disque à cause de la pénétration lente des microorganismes. Ce système de filtration est très économique, car les disques n'ont qu'une faible valeur, et il évite le nettoyage et la désinfection qu'exigent les appareils généralement employés jusqu'ici.

SÉANCE DU VENDREDI 12 JUILLET 1895.

Présidence de M. Maquenne.

Les procès-verbaux sont mis aux voix et adoptés.

M. le Président soumet à l'approbation de la Société le rapport sur l'exercice financier de 1894.

Les conclusions du rapport sont adoptées.

M. le Président annonce que M. Ivan Kablukov, professeur agrégé à l'Université impériale de Moscou, honore de sa présence la séance. Il lui souhaite la bienvenue au nom de la Société chimique.

MM. Wyrouboff et Verneuil ont déposé un pli cacheté à la date du 12 juillet 1895.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. Ernest Fourneau, interne en pharmacie à l'hôpital Beaujon, présenté par MM. Léger et Moureu ;

M. le Dr Lafay, 31, rue des Récollets, présenté par MM. Portes et Lextreit.

M. Simon a étudié l'action de l'acide pyruvique sur les amines.

L'acide pyruvique donne avec les bases aromatiques primaires l'acide anilpyruvique et ses homologues et, en outre, des composés de condensation plus complexes. L'acide phénylglyoxylique se comporte différemment et donne des sels proprement dits.

L'acide anylphénylglyoxylique peut cependant se produire indirectement, par migration du phénylglyoxylate d'aniline sous l'action des alcools, du benzène ou du chloroforme chaud. Avec l'alcool méthylique, la réaction revêt une forme particulièrement curieuse.

Les bases aromatiques ne se comportent point toutes de la même manière : la paratoluidine et la β-naphtylamine agissent comme l'aniline ; l'orthotoluidine et la métaxylidine ne présentent pas la migration indiquée ; enfin l'α-naphtylamine ne paraît donner, dans ces conditions, ni sel ni produit de migration acide.

Cette migration est d'accord avec la formation de benzylidène-aniline par l'action de la chaleur sur le phénylglyoxylate d'aniline.

M. Cavalier expose la préparation des acides phospho-allyliques et en particulier la préparation des sels neutres ou acides de l'acide mono-allylphosphorique PO^4-$C^3H^5.H^2$.

M. G. Bertrand a réussi à extraire la diastase oxydante qu'il a appelée laccase, non seulement du latex de l'arbre à laque, mais encore de divers organes appartenant aux plantes les plus variées.

Il signale à cette occasion un réactif très sensible et très commode pour reconnaître cette diastase : c'est une solution alcoolique de résine de gayac, dont il suffit de verser quelques gouttes dans un liquide, même très pauvre en laccase, pour obtenir une émulsion blanche bleuissant rapidement, par suite de l'oxydation de la résine sous l'influence continue de l'air et de la laccase.

M. Bertrand fait observer, en outre, que la laccase s'atténue moins facilement par l'action de la chaleur que la plupart des diastases connues, et ce fait, très curieux, qu'un chauffage modéré augmente l'activité de la laccase. Ceci serait dû à un mélange, avec la laccase, d'un proferment plus altérable qu'elle, et qui, au début du chauffage, engendrerait plus de laccase qu'il ne s'en détruit.

M. Béhal présente une note de M. Grimaux sur l'action du chlorure de zinc sur la résorcine.

M. Grimaux pensait obtenir dans cette réaction l'éther-oxyde de la résorcine HO-C^6H^4-O-C^6H^4-OH. Après avoir rappelé les travaux faits en condensant la résorcine avec différents corps, il expose

ses recherches. La réaction est complexe. On obtient, en effet, à côté de la résorcine inaltérée, une oxycoumarine identique à l'ombelliférone, un composé $C^{24}H^{18}O^{5}$, produit de condensation de la résorcine, et une résine indéterminée. Il est intéressant de voir dans une réaction, faite à température relativement basse (150°), se former un corps comme l'ombelliférone, qui a exigé la rupture complète d'une molécule résorcinique.

M. Prud'homme annonce qu'il se réserve d'appliquer la réaction qu'il a signalée pour le p.-nitrotétraméthyldiamidotriphénylméthane, au p.-nitrodiamidotriphénylméthane et au p.-nitroamidodiphénylhydrol, ainsi qu'à leurs *dérivés alcoylés*.

MM. Lescœur et Lemaire ont envoyé une note sur le dosage volumétrique des sels de zinc.

M. Perrot a adressé une note sur la dissociation des solutions aqueuses de chlorure de zinc.

La Bibliothèque a reçu :

Le *Dictionnaire-Memento de thérapeutique médicale et d'hygiène thérapeutique*, de M. Jalancourt.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 131. — Sur les points de fusion et de solidification de quelques acides de la série grasse; par M. G. MASSOL.

Si l'on cherche dans les auteurs les points de fusion des acides gras, l'on trouve pour les acides propionique et valérique normal, ainsi que pour les acides isobutyrique et isovalérique, qu'ils sont encore liquides à — 10° ou — 20°.

En vue d'un travail d'ensemble sur les acides gras, j'avais besoin de connaître ces points de fusion; aussi me suis-je mis en mesure de procéder à la solidification de ces acides.

J'ai employé tout d'abord le chlorure de méthyle qui m'a permis d'atteindre — 55°, puis le mélange d'acide carbonique et d'éther qui, vaporisé dans le vide, m'a donné — 95°. Dans ces conditions, j'ai pu solidifier les quatre acides ci-dessus désignés et que j'avais

eu soin de préparer dans un grand état de pureté. J'ai opéré sur 15 à 20 grammes de chacun d'eux :

1° *Acide propionique.* — Cet acide a pu être amené à l'état de surfusion à — 40°; à cette température, il s'est solidifié brusquement et le thermomètre est remonté très nettement. La température de fusion a été de — 36°,5;

2° *Acide valérique normal.* — Dans une première opération, cet acide a dû être refroidi à — 95°; par agitation et frottement du thermomètre contre les parois du tube, il s'est tout à coup solidifié en une masse très dure. Dans une seconde expérience, effectuée avec le même liquide contenu dans le même tube, la solidification a commencé à — 64°. Dans les deux cas, la température de fusion a été de — 58°,5;

3° *Acide isobutyrique.* — Cet acide, plongé dans le mélange acide carbonique et éther, a commencé à se solidifier à — 82°; le thermomètre est remonté à — 79°, puis a continué à baisser après solidification complète de l'acide. La température de fusion a été trouvée de — 79° dans plusieurs expériences ;

4° *Acide isovalérique.* — La température de fusion de cet acide est un peu supérieure à celle de l'acide normal. La solidification s'est opérée à — 57° et la température de fusion a été de — 51°.

Ces quatre acides présentent nettement le phénomène de surfusion, l'acide valérique normal est celui qui a offert la plus grande résistance à la solidification.

De tous les acides gras normaux actuellement connus, l'acide valérique est celui qui fond à la température la plus basse — 58°,5; pour les acides non normaux, c'est l'acide isobutyrique (— 79°).

N° 132. — Recherches sur les sels mercureux; par M. Raoul VARET.

On ne connaît pas les chaleurs de formation des sels mercureux oxygénés; aussi ai-je institué quelques expériences en vue de déterminer les données thermochimiques relatives aux principaux de ces composés : les sulfate, nitrate et acétate. Pour compléter ces recherches, j'ai repris l'étude thermique des chlorure, bromure, iodure et oxyde mercureux; j'ajouterai qu'afin de donner plus de certitude à mes résultats, j'ai toujours employé plusieurs méthodes dans lesquelles intervenaient des données auxiliaires différentes.

J'ai obtenu le nitrate mercureux qui a servi à mes déterminations en faisant digérer, pendant quelques jours, du mercure en excès avec de l'acide azotique pur étendu d'un 1/2 volume d'eau.

Ce procédé m'a fourni de magnifiques cristaux prismatiques, courts, transparents. Essorés entre des doubles de papier, ils répondent à la formule :

$$Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O.$$

J'ai préparé les autres sels qui ont servi à mes expériences calorimétriques en précipitant cet azotate mercureux dissous dans l'acide nitrique très étendu, par le sel de potassium ou de sodium correspondant au composé mercureux que je voulais obtenir. Le précipité était lavé avec de l'eau froide, séché d'abord sur des plaques de porcelaine dégourdie, puis à l'étuve à 105°.

I. — *Azotate mercureux* $Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O$.

A. — J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide azotique étendu, j'ai trouvé que

$Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O$ sol. + AzO^3H étendu absorbe vers 12°..... $-12{,}4$ Cal

B. — Pour déterminer la chaleur de formation de l'azotate mercureux, j'ai utilisé deux méthodes qui se contrôlent mutuellement :

1° On fait agir sur le sel de mercure, soit solide, soit dissous dans l'acide azotique étendu, un excès d'iodure de potassium dissous. Il se produit d'abord, entre les sels en présence, une double décomposition complète, qui engendre de l'azotate de potassium dissous et de l'iodure mercureux précipité. Ce dernier sel est décomposé par l'excès d'iodure alcalin en mercure métallique précipité et iodure mercurique qui se dissout. On mesure ensuite l'effet thermique dû aux actions réciproques qui s'exercent dans la liqueur finale, entre les iodures de potassium, de mercure et l'azotate de potassium;

2° Dans l'autre méthode, dont je me suis servi pour déterminer la chaleur de formation du nitrate mercureux, j'ai utilisé la même solution d'iodure alcalin, mais additionnée d'iode cette fois. Dans ce cas, tout le mercure est transformé en iodure mercurique. J'ai trouvé vers 12° :

		Cal
1	$Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O$ sol. + 12,5KI ($1^{mol} = 2^{lit}$) = Hg liq. + HgI diss. + $2KAzO^3$ diss. + 10,5KI diss. + $2H^2O$ liq. dég.	+33,5
	HgI^2 diss. + 10,5KI diss. + $2KAzO^3$ diss. dégage.........	+ 0,8

Sachant que dans les mêmes conditions, la formation (à partir des éléments pris dans leur état actuel) de 2KI dissous dégage

eu soin de préparer dans un grand état de pureté. J'ai opéré sur 15 à 20 grammes de chacun d'eux :

1° *Acide propionique.* — Cet acide a pu être amené à l'état de surfusion à — 40°; à cette température, il s'est solidifié brusquement et le thermomètre est remonté très nettement. La température de fusion a été de — 36°,5;

2° *Acide valérique normal.* — Dans une première opération, cet acide a dû être refroidi à — 95°; par agitation et frottement du thermomètre contre les parois du tube, il s'est tout à coup solidifié en une masse très dure. Dans une seconde expérience, effectuée avec le même liquide contenu dans le même tube, la solidification a commencé à — 64°. Dans les deux cas, la température de fusion a été de — 58°,5;

3° *Acide isobutyrique.* — Cet acide, plongé dans le mélange acide carbonique et éther, a commencé à se solidifier à — 82° ; le thermomètre est remonté à — 79°, puis a continué à baisser après solidification complète de l'acide. La température de fusion a été trouvée de — 79° dans plusieurs expériences ;

4° *Acide isovalérique.* — La température de fusion de cet acide est un peu supérieure à celle de l'acide normal. La solidification s'est opérée à — 57° et la température de fusion a été de — 51°.

Ces quatre acides présentent nettement le phénomène de surfusion, l'acide valérique normal est celui qui a offert la plus grande résistance à la solidification.

De tous les acides gras normaux actuellement connus, l'acide valérique est celui qui fond à la température la plus basse — 58°,5; pour les acides non normaux, c'est l'acide isobutyrique (— 79°).

N° 132. — Recherches sur les sels mercureux; par M. Raoul VARET.

On ne connaît pas les chaleurs de formation des sels mercureux oxygénés ; aussi ai-je institué quelques expériences en vue de déterminer les données thermochimiques relatives aux principaux de ces composés : les sulfate, nitrate et acétate. Pour compléter ces recherches, j'ai repris l'étude thermique des chlorure, bromure, iodure et oxyde mercureux; j'ajouterai qu'afin de donner plus de certitude à mes résultats, j'ai toujours employé plusieurs méthodes dans lesquelles intervenaient des données auxiliaires différentes.

J'ai obtenu le nitrate mercureux qui a servi à mes déterminations en faisant digérer, pendant quelques jours, du mercure en excès avec de l'acide azotique pur étendu d'un 1/2 volume d'eau.

Ce procédé m'a fourni de magnifiques cristaux prismatiques, courts, transparents. Essorés entre des doubles de papier, ils répondent à la formule :

$$Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O.$$

J'ai préparé les autres sels qui ont servi à mes expériences calorimétriques en précipitant cet azotate mercureux dissous dans l'acide nitrique très étendu, par le sel de potassium ou de sodium correspondant au composé mercureux que je voulais obtenir. Le précipité était lavé avec de l'eau froide, séché d'abord sur des plaques de porcelaine dégourdie, puis à l'étuve à 105°.

I. — *Azotate mercureux* $Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O$.

A. — J'ai mesuré la chaleur de dissolution de ce sel dans l'acide azotique étendu, j'ai trouvé que

$Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O$ sol. + AzO^3H étendu absorbe vers 12°..... —12,4 Cal

B. — Pour déterminer la chaleur de formation de l'azotate mercureux, j'ai utilisé deux méthodes qui se contrôlent mutuellement :

1° On fait agir sur le sel de mercure, soit solide, soit dissous dans l'acide azotique étendu, un excès d'iodure de potassium dissous. Il se produit d'abord, entre les sels en présence, une double décomposition complète, qui engendre de l'azotate de potassium dissous et de l'iodure mercureux précipité. Ce dernier sel est décomposé par l'excès d'iodure alcalin en mercure métallique précipité et iodure mercurique qui se dissout. On mesure ensuite l'effet thermique dû aux actions réciproques qui s'exercent dans la liqueur finale, entre les iodures de potassium, de mercure et l'azotate de potassium;

2° Dans l'autre méthode, dont je me suis servi pour déterminer la chaleur de formation du nitrate mercureux, j'ai utilisé la même solution d'iodure alcalin, mais additionnée d'iode cette fois. Dans ce cas, tout le mercure est transformé en iodure mercurique. J'ai trouvé vers 12° :

1 { $Hg^2(AzO^3)^2.2H^2O$ sol. + 12,5 KI ($1^{mol} = 2^{lit}$) = Hg liq. + HgI diss. + $2KAzO^3$ diss. + 10,5 KI diss. + $2H^2O$ liq. dég. ... +33,5 Cal
HgI^2 diss. + 10,5 KI diss. + $2KAzO^3$ diss. dégage .... + 0,8 }

Sachant que dans les mêmes conditions, la formation (à partir des éléments pris dans leur état actuel) de 2KI dissous dégage

$+ 150^{cal},0$, celle de HgI^2 dissous $30^{cal},8$ et que celle de $2KAzO^3$ dissous dégage $221^{cal},4$, on en conclut :

		Cal
	Hg liq. + Az^2 gaz + O^6 gaz + $2H^2O$ liq. = $Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. dégage........	+69,5
2	$Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ solide + 12,5 KI ($1^{mol} = 2^{lit}$) + 5 I dissous = $2HgI^2$ diss. + $2KAzO^3$ diss. + 10,5 KI diss. + $2H^2O$ liq. + 3 I diss........	+64,8
	$2HgI^2$ diss. + 10,5 KI diss. + $2KAzO^3$ diss. + 3 I diss......	+ 1,0

En utilisant les mêmes données auxiliaires que précédemment, et tenant compte de la chaleur de dissolution de I^2, soit $-0^{cal},2$, on en conclut :

		Cal
	Hg^2 liq. + Az^2 gaz + O^6 gaz + $2H^2O$ liq. = $Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. dégage........	+69,1
3	$Hg^2(AzO^3)^2$ dissous + AzO^3H dissous + 12,5 KI dissous = Hg liq. + HgI^2 diss. + $2KAzO^3$ diss. + AzO^3H diss. + 10,5 KI diss. dégage........	+46,1
	HgI^2 diss. $2KAzO^3$ diss. + AzO^3H diss. + 10,5 KI diss.....	+ 1,0
	$Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. + AzO^3H ét. = $Hg^2(AzO^3)^2$ diss. + $2H^2O$ liq. + AzO^3H diss. absorbe.	—12,1

La dilution est ici différente de celle réalisée dans l'expérience précédente. La formation de 2KI dissous dégage, dans le cas présent, $149^{cal},8$. Les autres données auxiliaires sont les mêmes. On en déduit :

		Cal
	Hg liq. + Az^2 gaz + O^6 gaz + $2H^2O$ liq. = $Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. dégage........	+69,4
4	$Hg^2(AzO^3)^2$ diss. + AzO^3H diss. + 12,5 KI diss. + 5 I diss. = $2HgI^2$ diss. + 10,5 KI diss. + 3 I diss. + $2KAzO^3$ diss. + AzO^3H diss........	+ 77,7
	$2HgI^2$ diss. + 10,5 KI diss. + $2KAzO^3$ diss. + AzO^3H diss.	+ 1,2
	$Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. + AzO^3H diss. = $Hg^2(AzO^3)^2$ diss. + $2H^2O$ liq. + AzO^3H diss. absorbe.	—12,1

En se servant des mêmes données auxiliaires que précédemment et tenant compte de la chaleur de dissolution de I^2, soit $-0^{cal},2$, on en conclut :

	Cal
Hg^2 liq. + Az^2 gaz + O^6 gaz + $2H^2O$ liq. = $Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol.	+69,0

J'adopterai, comme moyenne générale pour la formation du nitrate mercureux solide, à partir des éléments pris dans leur état actuel, la valeur

	Cal
Hg liq. + Az^2 gaz + O^6 gaz + $2H^2O$ liq. = $Hg^2(AzO^3)^2 2H^2O$ sol. dég.	+69,1

II. — *Sulfate mercureux* Hg^2SO^4.

Pour mesurer la chaleur de formation de ce corps, j'ai utilisé les mêmes méthodes que pour le nitrate :

		Cal
1	Hg^2SO^4 sol. + 12,5 KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + K^2SO^4 diss. + 10,5KI diss. dég.	+44,1
	HgI^2 diss. + K^2SO^4 diss. + 10,5 KI diss.	+ 0,35

Sachant que, dans les mêmes conditions, la formation de 2KI dissous dégage + 150^{cal},0, celle de HgI^2 dissous 30^{cal}, 8 et celle de K^2SO^4 + 338^{cal},0, on en conclut :

		Cal
	Hg^2 liq. + S sol. + O^4 gaz = Hg^2SO^4 sol. dégage	+174,95
2	Hg^2SO^4 sol. + 12,5KI diss. + 5I diss. = $2HgI^2$ diss. + 3I diss. + 10,5KI diss. + K^2SO^4 diss.	+ 75,0
	$2HgI^2$ diss. + 10,5KI diss. + 3I diss. + K^2SO^4 diss.	+ 0,35

En se servant des mêmes données auxiliaires que dans l'expérience précédente, on tire de là

	Cal
Hg^2 liq. + O^4 gaz + S sol. = Hg^2SO^4 sol. dégage	+175,15

J'adopterai pour la formation de Hg^2SO^4 solide, à partir des éléments pris dans leur état actuel, la valeur

	Cal
Hg^2 liq. + O^4 gaz + S sol. = Hg^2SO^4 sol. dégage	+175,0

III. — *Acétate mercureux* $Hg^2(C^2H^3O^2)^2$.

J'ai suivi, pour son étude thermique, la même marche que pour le sulfate et l'azotate de protoxyde de mercure :

		Cal
1	$Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ sol. + 12,5KI diss. = Hg liq. + HgI^2 diss. + $2K(C^2H^3O^2)^2$ diss. + 10,5KI diss.	+36,6
	HgI^2 diss. + $2KC^2H^3O^2$ diss. + 10,5KI diss.	+ 0,1

La formation de $2KC^2H^3O^2$, dissous dans les mêmes conditions, dégage + 357^{cal},8 ; celle de HgI^2 + 30^{cal},8 et celle de 2KI + 150^{cal},0; on en déduit

		Cal
	Hg^2 liq. + $2C^2$ diamant + $2H^3$ gaz + $2O^2$ gaz = $Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ sol. dégage	+202,1
2	$Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ sol. + 12,5KI diss. + 5I diss. = $2HgI^2$ diss. + 10,5KI diss. + $2K(C^2H^3O^2)^2$ diss. + 3I diss.	+ 67,7
	$2HgI^2$ diss. + $2KC^2H^3O^2$ diss. + 10,5KI diss. + 3I diss.	+ 0,2

Les chaleurs de formation des divers sels qui interviennent dans cette réaction étant connues, on tire de là

Hg^2 liq. + $2C^2$ diam. + $2H^3$ gaz + $2O^2$ gaz = $Hg^3(C^2H^3O^2)^2$ sol. dég. $+202^{Cal},1$

j'adopterai

Hg^2 liq. + $2C^2$ diam. + $2H^3$ gaz + $2O^2$ gaz = $Hg^2(C^2H^3O^2)^2$ sol. dég. $+202^{Cal},1$

IV. — *Chlorure mercureux* Hg^2Cl..

1 { Hg^2Cl^2 sol. + 12,5KI diss.
= Hg liq. + HgI^2 diss. + 10,5KI diss. + 2KCl diss..... $+20^{Cal},04$
HgI^2 diss. + 10,5KI diss. + 2KCl diss.................. + 0,05 }

Sachant que dans les mêmes conditions la formation (à partir des éléments pris dans leur état actuel) de 2KI dissous, dégage $+150^{cal},0$; celle de HgI^2 dissous, $30^{cal},8$, et que celle de 2KCl dégage $202^{cal},4$, on en conclut

Hg^2 liq. + Cl^2 gaz = Hg^2Cl^2 sol. dégage................. $+62^{Cal},75$

2 { Hg^2Cl^2 sol. + 12,5KI diss. + 5I diss.
= $2HgI^2$ diss. + 3I diss. + 10,5KI diss. + 2KCl diss.... +51,5
$2HgI^2$ diss. + 3I diss. + 10,5KI diss. + 2KCl diss........ + 0,15 }

En utilisant les mêmes données auxiliaires que précédemment et tenant compte de la chaleur de dissolution de I^2, soit $0^{cal},2$, on en conclut

Hg^2 liq. + Cl^2 gaz = Hg^2Cl^2 sol. dégage.. .... $+62^{Cal},55$

3 { $Hg^2(AzO^3)^2$ diss. + AzO^3H diss. + 2KCl diss.
= Hg^2Cl^2 précip. + $2KAzO^3$ diss. + AzO^3H diss....... +24,6 }

Sachant que la formatien de $2KAzO^3$ dissous dégage $221^{cal},4$, on tire de là

Hg^2 liq. + Cl^2 gaz = Hg^2Cl^2 sol. dégage................... $+62^{Cal},6$

J'adopterai comme moyenne générale, pour la formation du chlorure mercureux solide, à partir des éléments pris dans leur état actuel, la valeur

Hg^2 liq. + Cl^2 gaz = Hg^2Cl^2 sol. dégage..................... $+62^{Cal},63$

V. — *Bromure mercureux* Hg^2Br^2.

1 { Hg^2Br^2 sol. + 12,5KI diss.
= Hg liq. + HgI^2 diss. + 2KBr diss. + 10,5KI diss. dég. $+12^{Cal},4$
HgI^2 diss. + 2KBr diss. + 10,5KI diss................. + 0,2 }

bulus, distillée dans le midi de la France. Nous avons cherché à produire un certain nombre de dérivés de ce carbure pour les comparer à ceux déjà obtenus par l'un de nous avec le térébenthène gauche.

Deux échantillons différents, provenant de résidus d'extraction d'eucalyptol, nous ont fourni, après de nombreuses rectifications, un même produit ayant à peu près le même pouvoir rotatoire. Déviations sous 10 centimètres d'épaisseur, égales à $+ 34°,10'$ et à $+ 33°,40'$. Par contre, un troisième échantillon de carbure donné comme produit, de même, par l'*eucalyptus globulus* de Provence, était presque entièrement inactif : $\alpha_D = + 34'$ pour $l = 10$. Nous estimons que les distillateurs doivent confondre sous le nom d'*eucalyptus globulus* des variétés presque identiques dont l'une, la plus répandue, renferme du térébenthène droit ; l'autre, soit un térébenthène lévogyre qui, par son mélange avec le précédent, fournit un produit à déviation intermédiaire, soit un térébenthène inactif que l'étude des dérivés nous a fait reconnaître être un inactif par compensation.

Le térébenthène droit de l'eucalyptus a rigoureusement les propriétés du térébenthène gauche de l'essence du pin des Landes. Il bout de 156 à 157° ; sa densité à 0° a été trouvée par nous de 0,870, à 18° de 0,865.

Mais la déviation imprimée par une colonne de 5 centimètres est de 16°,70' à la température de 15°, ce qui donne un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = + 39°.$$

M. Riban donne le nombre — 40°,30' pour pouvoir rotatoire du térébenthène gauche.

Nous avons principalement étudié les dérivés par hydratation de ce térébenthène. M. Voiry a déjà fait connaître les chlorhydrates ; le premier, le monochlorhydrate, a les propriétés du camphre artificiel et un pouvoir rotatoire égal en grandeur absolue, mais inverse de celui du camphre artificiel, monochlorhydrate de térébenthène gauche.

Nous avons transformé le carbure en terpilénol dextrogyre par l'action à froid de l'acide formique cristallisable qui, d'après M. Lafont, a transformé le térébenthène gauche presque intégralement en formiate terpilénique lévogyre.

Le formiate dextrogyre obtenu par nous, saponifié, fournit à la distillation dans le vide une huile cristallisant par le refroidissement. Le terpilénol $C^{20}H^{18}O^{2}$, ainsi préparé, a toutes les propriétés

de celui dérivé du térébenthène gauche. Il cristallise en volumineux cristaux de ses solutions éthérées; il fond à 33-34°. Il a l'odeur spéciale de muguet ou de lilas commune à ses congénères. Il bout vers 218° en se décomposant, etc. Mais son pouvoir rotatoire est dextrogyre, $[\alpha]_D = + 88°$.

Nous avons de même préparé les *bornéols* et *isobornéols* ou *fenchols* de l'eucalyptène droit en chauffant ce carbure avec l'acide benzoïque à 150°. Une partie du térébenthène s'est transformée en un terpilène ou citrène dextrogyre, donnant par l'acide chlorhydrique sec exclusivement du dichlorhydrate inactif; une autre a fourni les éthers benzoïques d'un dextrobornéol et d'un isomère optique de l'isobornéol ou fenchol.

La saponification du mélange huileux des éthers précédents fournit un bornéol droit, du fenchol gauche et de très petites quantités de bornéols de camphène qu'il est très difficile de séparer à l'état pur. La réaction est donc identique et fournit donc les mêmes produits qu'en partant du térébenthène gauche, sauf en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires.

Le bornéol droit obtenu dans cette action présente des particularités optiques que nous n'avons observées que rarement à ce degré dans les autres bornéols synthétiques préparés par nous. Après purification par de nombreuses cristallisations à l'éther de pétrole et au sulfure de carbone, il fond et bout aux environs de 213°.

Il ne possède qu'un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 18°,40'$, alors que le camphre qui en dérive a un pouvoir rotatoire de $+ 31°$ pour les solutions au dixième. Le rapport de ces deux nombres s'éloigne très notablement du quotient $\frac{37}{42}$ qui représente le rapport des pouvoirs rotatoires du camphre des laurinées et du bornéol du Driobalanops. Notre produit de synthèse devait renfermer l'isomère particulier découvert par de Montgolfier, dont le pouvoir rotatoire est réversible. Nous en avons opéré la rétrogradation en chauffant pendant vingt-quatre heures notre bornéol avec l'acide benzoïque, de façon à l'éthérifier en partie.

Le bornéol total récupéré après saponification avait un pouvoir rotatoire plus élevé $[\alpha]_D = + 25°,40'$. Un second traitement à l'acide benzoïque n'a plus fait gagner que 10', soit $[\alpha]_D = + 25°,50'$; le bornéol régénéré donnant toujours un camphre de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 30°,50'$ à 31°.

Le camphre oxydé par l'acide nitrique nous a donné un acide camphorique particulier que nous avons reconnu être un mélange

d'acide camphorique ordinaire et d'acide racémo-camphorique $C^{20}H^{16}O^{8}$. L'acide dextro-camphorique, le plus abondant des deux, est assez soluble dans l'eau, comme celui des laurinées. Il fond à 181° ; son pouvoir rotatoire en solution alcoolique est $[\alpha]_D = +41°$. C'est de l'acide dextro-camphorique ou camphorique ordinaire, presque pur.

Le second acide, très peu soluble dans l'eau, en cristaux grenus, a un pouvoir rotatoire nul ; $[\alpha]_D = +12'$, en solution alcoolique. Son point de fusion est situé à 203-204°. Il fournit un anhydride peu soluble dans l'éther, fondant à 223° et dont les cristaux sont identiques à ceux de l'anhydride racémo-camphorique ordinaire, mélange des anhydrides droit et gauche ordinaires. Il nous paraît que le bornéol obtenu par nous dans cette expérience renfermait du bornéol droit en excès avec du bornéol gauche normal et du bornéol gauche à pouvoir rotatoire instable de de Montgolfier.

Le plus souvent, dans l'action des acides sur les térébenthènes actifs, on n'obtient qu'un bornéol actif mélangé de racémique ordinaire $C^{20}H^{18}O^{2}$.

Le fenchol ou isobornéol $C^{20}H^{14}O^{2}$, qui prend naissance avec les bornéols précédents et que nous avons isolé par une série de distillations et de cristallisations, bout à 198-200°. Il fond vers 45° ; il a toutes les propriétés de l'isobornéol préparé avec le térébenthène gauche. Seulement il est lévogyre, son pouvoir rotatoire étant égal à — 10° ou — 10°,20', de sens inverse de celui de son isomère et de valeur sensiblement égale en grandeur absolue. Il fournit un camphre liquide à 15°, solide à 0°, fortement dextrogyre, et qui paraît identique avec le camphre anisique de Landolph ou la fenchone de Wallach.

Le térébenthène droit fournit, comme on le voit, une série d'alcools et de camphres analogues à ceux donnés par le térébenthène gauche, ayant des pouvoirs rotatoires de grandeur identique, de sens inverse. Tous ces dérivés existent dans certains produits élaborés par des végétaux.

L'eucalyptène inactif ou peu actif

$$([\alpha]_D = +1° \text{ à } +2°).$$

a des propriétés chimiques identiques à celles des térébenthènes actifs. Il nous a fourni du bornéol racémique, du camphre inactif, de l'acide camphorique racémique fondant à 203-204°, de l'anhydride camphorique racémique fusible à 223°, ce qui nous conduit à admettre qu'il est un carbure racémique vrai.

Il nous a fourni de même un isobornéol ou fenchol inactif et un

camphre liquide racémique, ainsi qu'un terpinol inactif. Ce dernier paraît être identique avec le terpinol dérivé de la terpine.

L'étude attentive des dérivés des divers térébenthènes naturels à pouvoirs rotatoires divers permettra vraisemblablement d'établir que ces carbures ne sont que des mélanges de deux térébenthènes actifs droit et gauche se rencontrant souvent en proportion variable. Tel est le cas du térébenthène de l'essence américaine, fournie par deux espèces de pins.

N° 134. — Sur l'acide isocampholique; par M. M. GUERBET.

Dans une précédente communication (1), j'ai indiqué le procédé de préparation et les principales propriétés d'un acide isomère de l'acide campholique, que j'ai nommé *acide isocampholique* $C^{10}H^{18}O^2$.

Sels de l'acide isocampholique.

Isocampholate d'ammoniaque. — On l'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans une solution éthérée d'acide isocampholique. Il se dépose des cristaux qu'on essoro rapidement à la trompe et qu'on débarrasse d'éther par exposition sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique.

L'isocampholate d'ammoniaque se présente en cristaux lamelleux, nacrés, blancs, extrêmement déliquescents. Chauffés à 200°, ils se transforment en amide isocampholique.

Leur analyse a fourni les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,8504
AzH^3	0,0771

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}(AzH^4)O^2$.
AzH^3	9.06	9.09

Isocampholate de potasse. — Il se présente en cristaux incolores, en forme d'aiguilles, difficiles à isoler les unes des autres et de l'eau-mère qui les baigne.

Il est très déliquescent.

	gr
Matière employée	0,626
Sulfate de potasse	0,319

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}KO^2$.
K 0/0	18.66	18.75

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **12**, p. 905; *Comptes rendus*, juillet 1894.

Isocampholate de soude. — Il cristallise en aiguilles difficiles à séparer de l'eau-mère, très déliquescentes.

	gr
Matière employée	0,5230
Sulfate de soude	0,1932

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}NaO^{2}$.
Na 0/0	11.96	11.98

Isocampholate de chaux. — On le prépare en saturant par un lait de chaux l'acide isocampholique; on se débarrasse de la chaux en excès par l'acide carbonique. La solution de campholate de chaux abandonne à l'évaporation dans le vide sec de petits cristaux en aiguilles groupées autour d'un centre. Cristallisés de nouveau par refroidissement de leur solution dans l'alcool à 80° bouillant, ils se présentent en aiguilles allongées, plus solubles dans l'eau à froid qu'à chaud. Elles sont très peu solubles dans l'alcool absolu.

	gr
Matière employée	1,1894
Carbonate de chaux	0,3097

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{2})^{2}Ca$.
Ca 0/0	10.41	10.58

Isocampholate de strontiane. — Il a été préparé par double décomposition entre l'isocampholate de soude et le chlorure de strontium. Par cristallisation dans l'alcool à 80°, on l'obtient en petits cristaux prismatiques incolores.

	gr
Matière employée	0,9590
Carbonate de strontiane	0,3290

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{2})^{2}Sr$.
Sr 0/0	20.35	20.56

Isocampholate de baryte. — On l'obtient par double décomposition d'une solution d'isocampholate de soude par le chlorure de baryum. Il se sépare de la solution bouillante en aiguilles très déliées, plus solubles à froid qu'à chaud. Cristallisé dans l'alcool à 80°, il donne des aiguilles incolores.

	gr
Matière employée	1,0494
Carbonate de baryte	0,4350

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{2})^{2}Ba$.
Ba 0/0	28.82	28.24

Isocampholate de magnésie. — Préparé par double décomposition, il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche plus soluble à chaud qu'à froid.

Matière employée	2,2680 gr
MgO	0,2415

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{4})^{2}Mg$.
Mg 0/0	6.38	6.62

Isocampholate de zinc. — On le prépare par double décomposition avec le campholate de soude et le sulfate de zinc. Il est complètement insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther. Sa solution éthérée l'abandonne à l'évaporation en petits cristaux prismatiques incolores.

Matière employée	1,3563 gr
ZnO	0,2710

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{4})^{2}Zn$.
Zn 0/0	16.09	16.33

Isocampholate de cuivre. — Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther. Il cristallise de sa solution éthérée en courtes aiguilles vertes, transparentes.

Matière employée	1,4542 gr
CuO	0,2850

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{10}H^{17}O^{4})^{2}Cu$.
Cu 0/0	15.63	15.97

Isocampholate d'argent. — Préparé par précipitation d'une solution d'isocampholate de soude par l'azotate d'argent. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

	I.	II.
Matière employée	0,576 gr	0,5145 gr
AgCl	0,222	0,1985

	Trouvé I.	Trouvé II.	Théorie pour $C^{10}H^{17}AgO^{4}$.
Ag 0/0	38.54	38.50	38.99

Éthers de l'acide isocampholique.

L'acide isocampholique, chauffé avec les alcools, donne facilement les éthers correspondants que l'on peut également obtenir par

l'action de l'acide chlorhydrique sur le mélange de cet acide avec les alcools. Les éthers obtenus sont facilement saponifiables par les solutions alcalines.

Ces propriétés différencient nettement l'acide isocampholique de son isomère, l'acide campholique, qui n'est pas éthérifié quand on traite sa solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, et dont les éthers ne sont pas décomposés par les solutions alcalines, ainsi que je l'ai montré (1).

Vitesse d'éthérification de l'acide isocampholique. — Dans un tube qui a été ensuite scellé à la lampe, on a mis 1 molécule d'acide isocampholique et 1 molécule d'alcool isobutylique, et on a chauffé pendant une heure à 155°. Après avoir ouvert le tube, on a dosé l'acide inaltéré avec une solution titrée de soude.

Voici le résultat des expériences :

	gr
Alcool isobutylique employé	1,5656
Acide isocampholique employé	3,5968
Acide isocampholique inaltéré	2,8900
Vitesse d'éthérification	19.65

Limite d'éthérification. — On a chauffé pendant 480 heures à 155-160°, en tubes scellés, 1 molécule d'alcool isobutylique et 1 molécule d'acide isocampholique. Au bout de ce temps, le tube renferme un liquide huileux avec quelques gouttes d'eau. On a dosé l'acide inaltéré.

	gr
Alcool isobutylique employé	1,9787
Acide isocampholique employé	4,5457
Acide isocampholique inaltéré	1,1900
Limite d'éthérification	73.71

D'après ces résultats, l'acide isocampholique serait un acide secondaire, c'est-à-dire que le groupe CO^2H serait lié à un groupe CH.

Isocampholate de méthyle. — On le prépare, comme aussi les autres éthers isocampholiques, en saturant d'acide chlorhydrique sec la solution de l'acide dans l'alcool. Après vingt-quatre heures de repos, on ajoute un grand excès d'eau et on sépare par décantation l'éther qui surnage. On le lave, on le dessèche et on le distille.

(1) *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 4,; 1895.

On obtient ainsi un liquide incolore, de consistance huileuse, à odeur de banane.

Il bout à 216-218°. Sa densité à 0° est 0,9593. Il ne se solidifie pas à — 20°.

Son analyse a fourni les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,2030
Acide carbonique	0,5315
Eau	0,2058

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}(CH^3)O^2$
C	71.41	71.74
H	11.26	10.87

Isocampholate d'éthyle. — Liquide incolore, huileux, à odeur très désagréable ; ne se solidifie pas à — 20°.

Il bout à 228-229°. Sa densité à 0° est 0,9477. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = + 21°,30'$.

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée	0,1963	0,2148
Acide carbonique	0,5220	0,6490
Eau	0,2025	0,2460

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	pour $C^{10}H^{17}(C^2H^5)O^2$.
C	72.52	72.30	72.73
H	11.46	11.11	11.41

Isocampholate d'isopropyle. — Liquide incolore, huileux, ne se solidifiant pas à — 20°.

Il bout à 245-246°.

	gr
Matière employée	0,2920
Acide carbonique	0,7873
Eau	0,2995

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}(C^3H^7)O^2$.
C	73.53	73.58
H	11.39	11.32

Isocampholate d'isobutyle. — Liquide incolore, huileux, ne se solidifiant pas à — 20°.

Il bout à 150-151° sous 4 centimètres de mercure.

	gr
Matière employée........................	0,2532
Acide carbonique........................	0,6880
Eau........................	0,2700

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}(C^4H^9)O^2$.
C........................	71.16	71.34
H........................	11.85	11.50

Isocampholate d'amyle. — Liquide incolore, huileux, ne se solidifiant pas à — 20°, à odeur peu prononcée.

Il bout à 167-168° sous une pression de $2^{cm},5$.

	gr
Matière employée........................	0,2620
Acide carbonique........................	0,7185
Eau........................	0,2773

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}(C^5H^{11})O^2$.
C........................	74.79	75
H........................	11.76	11.66

Chlorure d'isocampholyle $C^{10}H^{17}ClO$. — Pour le préparer, on met dans un petit ballon tubulé 17 grammes d'acide isocampholique et on ajoute 21 grammes de perchlorure de phosphore. Une réaction des plus vives se déclare avec dégagement tumultueux d'acide chlorhydrique. Quand la réaction a pris fin, on distille d'abord sons la pression ordinaire pour enlever l'oxychlorure de phosphore formé, puis sous pression réduite.

On le purifie en le redistillant et recueillant ce qui passe de 135 à 137° sous 10 centimètres de mercure.

Combustion.

	gr
Matière employée........................	0,2632
Acide carbonique........................	0,6132
Eau........................	0,2160

Dosage du chlore.

	gr
Matière employée........................	0,5250
Chlorure d'argent........................	0,3983

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}ClO$.
C........................	63.54	63.65
H........................	9.12	9.02
Cl........................	18.77	18.83

C'est un liquide incolore, de consistance huileuse, à odeur très faible.

L'eau le décompose peu à peu avec formation d'acides chlorhydrique et isocampholique. L'alcool le transforme immédiatement et avec grand dégagement de chaleur en isocampholate d'éthyle.

L'ammoniaque aqueuse donne avec lui l'amide isocampholique.

Amide isocampholique $C^{10}H^{17}OAzH^2$. — Elle peut s'obtenir par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'isocampholyle ; mais le meilleur moyen de la préparer consiste à chauffer pendant six heures à 210°, en tube scellé, l'isocampholate d'ammoniaque. On la purifie par cristallisation dans l'eau bouillante.

Combustion.

Matière employée	0gr,1880
Acide carbonique	0,4896
Eau	0,1955

Dosage de l'azote.

Matière employée	0gr,2246
Volume de l'azote recueilli	16cc,8
Hauteur barométrique corrigée	731mm
Température à laquelle la lecture a été faite	25°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{10}H^{17}AzO$.
C	71.02	71.01
H	11.55	11.25
Az	8.29	8.28

Cristallisée dans l'eau bouillante, elle se présente en paillettes nacrées assez solubles à chaud, presque insolubles à froid dans l'eau. Elle se dissout, au contraire, très facilement dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 116°.

L'ébullition avec la potasse alcoolique la décompose lentement en donnant de l'ammoniaque et de l'isocampholate de potasse.

N° 135. — La recherche de l'huile de coton dans les saindoux américains ; par M. J. DUPONT.

La recherche des huiles végétales, et en particulier de l'huile de coton, dans les saindoux importés d'Amérique, est des plus délicates, d'autant plus délicate qu'elle paraît plus aisée au premier abord.

Les méthodes nombreuses proposées pour l'analyse des matières grasses ont été récemment passées en revue et critiquées dans ce

recueil par M. Halphen [*Bull. Soc. chim.* (2), t. 13, p. 703]. Parmi cette quantité considérable d'essais, trois paraissent être les plus caractéristiques et devoir donner des résultats certains, tant en raison de leur simplicité relative qu'à cause de la netteté des réactions observées. Ce sont :

1° La comparaison des indices de réfraction;

2° L'indice d'iode;

3° L'action sur la solution alcoolique de nitrate d'argent.

Les constantes indiquées comme caractéristiques d'un saindoux pur sont les suivantes :

Degré à l'oléo-réfractomètre................	—12°5
Indice d'iode (Hübl)........................	59
Action sur le nitrate d'argent...............	nulle

Ces chiffres ont été indiqués par des expériences effectuées sur des saindoux européens; ils sont hors de toute discussion. Partant de ces données, il semble donc naturel lorsqu'on trouve, à l'oléo-réfractomètre un degré plus grand que 12°,5, un indice d'iode supérieur à 59, et une action plus ou moins marquée sur le nitrate d'argent, de conclure avec certitude à la présence de l'huile de coton dont l'effet est précisément d'influer sur les résultats dans le sens précité.

Il n'en est rien en réalité. Il suffit, pour s'en convaincre, de déterminer les constantes des saindoux américains. J'ai fait ces déterminations sur un certain nombre d'échantillons authentiques, provenant de différents centres de production des États-Unis. Les uns ont été tirés au hasard des chaudières dans des usines différentes; les autres, les plus intéressants, ont été préparés en fondant séparément des graisses prélevées sur différentes parties d'un même animal. Chaque échantillon était accompagné de pièces officielles établissant l'authenticité de son origine. On en trouvera ci-après la nomenclature :

1. Saindoux de la panne (*leaf lard*).
2. Saindoux du dos (*back lard*).
3. Saindoux du ventre (*belly lard*).
4. Saindoux de la tête (*head lard*).
5. Saindoux du pied (*foot lard*).
6. Saindoux des intestins (*gut lard*).
7. Saindoux rance (*rancid lard*).
8. Saindoux rance (*sour lard*).
9. Saindoux tiré au hasard des chaudières.
10. Huile de lard extraite par pression du saindoux brut (Wilcox).
11. Huile de lard — — (John Morrell).

Examinons les réactions propres à chaque échantillon.

Degré à l'oléo-réfractomètre. — L'oléo-réfractomètre de MM. Amagat et Ferdinand Jean est un instrument très pratique. C'est un véritable appareil d'analyse industrielle; le maniement en est facile, il permet de faire en peu de temps un grand nombre de lectures. Il faut seulement un peu d'étude pour arriver à maintenir les deux enceintes à la température convenable. Ce résultat atteint, il donne des indications tout à fait comparables.

Les échantillons analysés ont donné :

1. Panne	—11°5	7. Rance	— 7°
2. Dos	— 5°	8. Rance	— 6°5
3. Ventre	— 7°	9. Marchand	— 7°
4. Tête	— 7°	10. Huile	— 1°
5. Pied	— 4°	11. Huile	0
6. Intestins	—11°		

Comme on le voit, on obtient des nombres qui varient dans de larges proportions, puisqu'ils vont depuis — 4° (saindoux du pied) jusqu'à — 11°,5 (saindoux de la panne). Ce dernier chiffre est très voisin de celui qu'on adopte pour le saindoux indigène.

Ces résultats sont évidemment influencés par la quantité d'oléine existant dans le produit. C'est un fait qui a été démontré depuis longtemps déjà. En 1889, M. Wiley a publié un grand nombre d'indices de réfraction de saindoux américains; les valeurs de cet indice varient de 1,4611 à 1,4675 (*Bull. Dept. of. Agriculture*, 1889, t. **13**, p. 4).

Comme on peut le prévoir, le degré à l'oléo-réfractomètre est lié à la consistance du produit. Le saindoux de la panne (— 11°,5) est solide, celui de la graisse de pied (— 4°) est semi-liquide à la température de l'été; enfin l'huile (0° et — 1°) est liquide et ne se solidifie qu'à basse température.

On trouvera donc à l'oléo-réfractomètre des chiffres variables, selon que le mélange des graisses qui aura servi à préparer le saindoux contenait plus ou moins de parties riches en oléine, selon que cette oléine aura été plus ou moins enlevée par pression. Un échantillon tiré au hasard des chaudières dans l'usine John Morrell a donné — 7°. C'est à peu près la moyenne des résultats trouvés sur un grand nombre d'échantillons commerciaux.

Indice d'iode. — La méthode de Hübl pour la mesure de la quantité d'iode fixée par les corps non saturés existant dans les graisses, est pour ainsi dire classique. Bien que les critiques ne lui aient pas été épargnées, critiques des plus fondées, elle reste encore le moyen le plus pratique de déterminer ce facteur important.

Il est bien évident que le principe d'opérer sur la graisse manque de rigueur scientifique. Il est plus rationnel d'opérer sur les acides libres, et mieux encore sur les acides liquides seulement. Malheureusement, les méthodes inspirées par cet esprit ne semblent pas d'une pratique commode. Déjà la méthode de Hübl comporte un fort coefficient d'erreur personnelle. La mesure de la solution d'iode, le titrage à l'hyposulfite sont des opérations délicates, telles que l'erreur la plus légère suffit pour altérer sensiblement le résultat. Comment alors songer à ajouter à ces causes d'erreur celles qui peuvent se produire, même entre les mains des expérimentateurs les plus habiles, dans la séparation des acides liquides et solides? La méthode de M. Muter (*The Analyst*, 1889) qui consiste à précipiter les sels de plomb d'une solution neutre, extraire par l'éther les sels solubles des acides non saturés et déterminer le chiffre d'iode sur ces acides mis en liberté, a été, récemment encore, l'objet de critiques de la part de M. Twitchell (*Journ. Am. chem. Soc.*, 1895, p. 289). D'après M. Twitchell, le palmitate et le stéarate de plomb seraient un peu solubles dans l'éther. De plus, les sels de plomb des acides non saturés s'altèrent rapidement à l'air.

Les nombreux travaux publiés sur la question de l'indice d'iode ont montré que la valeur de ce facteur variait sous l'influence de causes multiples. La nourriture des porcs influe largement, ainsi que l'a montré M. Müntz, sur la quantité d'oléine existant dans leur graisse. Une autre cause se trouve dans le temps plus ou moins long écoulé entre la fonte de la graisse et l'analyse. La valeur du chiffre d'iode varie assez rapidement, ce qui n'a rien de surprenant, les glycérides non saturés étant sujets à se polymériser tout autant que leurs acides. M. Wesson a publié des analyses montrant que le chiffre de Hübl varie de 3 à 5 unités au bout de trois mois de séjour à une température de 30°, conditions qui se réalisent facilement avec les échantillons soumis à l'analyse.

Quoi qu'il en soit, les chiffres trouvés par la méthode de Hübl fournissent des indications utiles, pourvu qu'ils aient été obtenus en se plaçant dans des conditions toujours identiques.

Les échantillons analysés m'ont donné :

1.	Panne	58	7.	Rance	63
2.	Dos	61	8.	Rance	64
3.	Ventre	62	9.	Marchand	63
4.	Tête	63	10.	Huile	80
.	Pied	65	11.	Huile	82
	Intestins	60			

Le premier chiffre est inférieur au chiffre adopté pour le saindoux pur (59). Ce nombre de 59 n'a d'ailleurs rien d'absolu, car j'ai trouvé pour du saindoux obtenu en fondant de la panne très pure, le chiffre 51, bien inférieur, comme on voit, au nombre type.

Ces nombres suivent très sensiblement dans leur variation ceux de l'oléo-réfractomètre, ce qui se comprend aisément si l'on considère que les résultats obtenus dans les deux méthodes dépendent dans la plus large part de la même cause, la présence d'une plus ou moins grande quantité d'oléine. Les mêmes remarques s'appliquent donc à ces résultats.

Action sur la solution alcoolique de nitrate d'argent. — Cette action a été recommandée comme étant la preuve la plus caractéristique de la présence de l'huile de coton. C'est parfaitement exact, à condition que l'on se place à l'abri de toute cause d'erreur. Ici, comme dans la détermination du chiffre d'iode, il est bien évident qu'il y a avantage à opérer, non sur la graisse, mais sur les acides libres. Le mode opératoire primitif, dû à M. Bechi, donne souvent des indications fausses. Le fait a été établi par M. Milliau (*Bull. du ministère de l'Agriculture*, 1894) qui a montré que des échantillons parfaitement purs d'huile d'olive noircissaient fortement le nitrate d'argent. Tous les échantillons de saindoux que j'ai examinés ont donné à l'essai Bechi une coloration plus ou moins intense, notamment les numéros 7 et 8 (saindoux rances). Cette réaction s'explique par la présence des produits d'oxydation de la graisse, produits qui possèdent la propriété de réduire le nitrate d'argent.

On évitera cette cause d'erreur en opérant, comme le fait M. Milliau, l'essai sur les acides mis en liberté. Dans ces conditions j'ai obtenu des résultats négatifs. Seuls les échantillons de saindoux rance pouvaient soulever quelque doute, la réaction n'étant pas absolument nette. En recommençant l'opération sur les acides extraits de la graisse épurée préalablement par un lavage à l'alcool chaud, j'ai obtenu les mêmes résultats négatifs qu'avec les autres échantillons.

J'ai montré [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **13**, p. 696] que l'huile de coton contenait une matière sulfurée entraînable par la vapeur d'eau. Il y aurait évidemment là un moyen de caractériser l'huile de coton. La présence du soufre dans les produits volatils avec la vapeur serait un indice certain. Malheureusement il est probable que ces produits peuvent être facilement enlevés à l'huile par un traitement chimique approprié, ce qui enlève toute valeur à ce procédé ainsi du reste qu'aux procédés Bechi et Milliau.

Si l'on jette maintenant les yeux sur l'ensemble des résultats

fournis par ces expériences, on voit qu'en adoptant les constantes des saindoux indigènes, on devrait, dans presque tous les cas, conclure à la présence de l'huile de coton, en quantité plus ou moins forte, dans des échantillons qui cependant n'en contiennent pas. Les chiffres de l'oléo-réfractomètre et les indices d'iode sont trop élevés, la réaction de Bechi est affirmative. Il importe donc, pour se garder de l'erreur, de considérer que les produits soumis à l'analyse ont des caractères différents de ceux des saindoux français, différence qui s'explique, tant par la race des animaux, la nourriture qui leur a été donnée, que par le mode de préparation des produits.

N° 136. — Analyse du saindoux et des graisses similaires. Recherche des huiles végétales ; par M. Ferdinand JEAN.

Depuis quelques années, les Américains, ayant besoin de trouver des débouchés pour la quantité considérable d'huile de coton qu'ils produisent, ont employé le suif pressé, le premier jus de bœuf et de mouton, pour solidifier cette huile qu'ils sont parvenus à blanchir. Ce mélange, additionné de graisse de porc, constitue les lards compounds qui, grâce à leur bon marché, ont trouvé un débouché considérable.

La production du saindoux en France étant loin de répondre aux besoins de la consommation, la fabrication des graisses comestibles similaires au saindoux a pris un grand développement, et ces produits ont pu entrer en concurrence avec les lards compounds d'importation américaine.

Ce sont des mélanges, en proportions variables, de steam lard, de suif pressé, de premier jus de mouton ou de bœuf, avec des huiles végétales : coton, sésame ou arachides, que l'on trouve dans le commerce sous les noms de saindoux de fabrique, graisses ménagères, graisses à friture, etc. Leur prix varie selon la teneur en graisse de porc et la qualité des autres composants.

L'octroi de Paris ayant décidé, en ces derniers temps, d'imposer les graisses comestibles contenant des huiles végétales au tarif de la matière la plus imposée, soit 48 francs les 100 kilogrammes, comme pour les huiles comestibles, la fabrication des simili saindoux se trouve singulièrement entravée. Ces graisses à bon marché ne peuvent, en effet, supporter des droits aussi élevés, et les fabricants seront contraints de renoncer à toute addition d'huile, si cette application des droits est maintenue et s'étend aux villes qui ont prévu des droits d'octroi sur les huiles comestibles.

En raison des différends qui peuvent s'élever au sujet de ces

droits entre l'Administration, les fabricants et les importateurs de saindoux composés, il est devenu très important de pouvoir reconnaitre dans ces saindoux et dans les graisses similaires si ces matières ont été additionnées d'huiles végétales.

L'analyse chimique du saindoux, déjà assez délicate quand il s'agit seulement de conclure à la pureté ou à la falsification, se complique beaucoup lorsqu'il est nécessaire de mettre en évidence la présence des huiles végétales.

Si l'on consulte, en effet, les documents qui ont été publiés sur l'analyse du saindoux, on reconnaît que les indices chimiques et physiques, indiqués par les divers auteurs comme permettant de caractériser la pureté du saindoux, varient dans des limites assez larges pour que l'analyste soit souvent embarrassé pour conclure, surtout s'il prend en considération que les corps adultérants les plus employés, tels que suif pressé, suifs comestibles de bœuf ou de mouton, huiles végétales, peuvent être associés dans des proportions telles que leur mélange avec le saindoux n'influence pas les indices chimiques et physiques au point de les rendre anormaux.

Avec les saindoux purs graisse de porc, la difficulté de tabler sur des constantes fixes s'explique par les différences de composition que peuvent présenter les saindoux, selon la saison et selon qu'ils ont été fabriqués avec tout ou partie de la graisse des animaux. Ils renferment, en effet, plus ou moins de glycérides concrets, et cela suffit pour modifier sensiblement leurs caractères physiques et chimiques.

Si l'on étudie l'influence que les matières qui servent à frauder le saindoux exercent sur les indices de la graisse de porc, on voit que les matières peuvent être rangées dans deux catégories.

1° *Les huiles végétales*, telles que huiles de coton, sésames, arachides, qui augmentent la densité, élèvent l'indice d'iode, abaissent le point de fusion, le titre des acides gras, le chiffre de Kœrstoffer et diminuent la déviation optique.

A l'oléoréfractomètre, toutes les huiles végétales déviant à droite du zéro, les saindoux additionnés d'huiles végétales doivent fournir une déviation moindre que — 12°,5, déviation normale des saindoux purs.

2° *Les graisses animales*, telles que suif pressé, premier jus de bœuf ou de mouton, qui changent peu la densité, mais abaissent l'indice d'iode, élèvent le point de fusion et le titre des acides gras, augmentent le chiffre de Kœrstoffer et la déviation optique à l'oléoréfractomètre au delà de — 12°,5.

On voit que les matières servant à falsifier les saindoux agissent exactement en sens inverse les unes des autres et tendent par suite à se neutraliser. Comme elles sont le plus ordinairement employées en même temps pour les mélanges, la détermination des indices perd sa valeur et on peut trouver des indices normaux, ou restant dans les limites admises pour les saindoux purs, bien qu'on ait affaire en réalité à un saindoux falsifié.

Cependant, comme le mélange d'huile végétale et de graisses animales en proportions voulues pour frauder *tous les indices* est fort difficile à réaliser, étant donnée la nécessité de conserver au mélange la pâte et la consistance du saindoux, on peut, dans la grande majorité des cas, si l'on a déterminé avec soin tous les indices physiques et chimiques du produit suspect, ce qui nécessite un assez long travail, arriver à se prononcer sur sa pureté; mais lorsqu'il s'agit de prouver qu'il y a eu addition d'huile végétale, la difficulté est beaucoup plus grande, surtout si l'huile ne fournit pas de réaction caractéristique et s'il y a eu addition concomitante de graisse animale.

C'est cette considération qui nous a engagé à rechercher le moyen de mettre en évidence la présence d'une huile végétale quelconque, dans les saindoux et dans les graisses similaires.

Nous avons pensé qu'en opérant sur les acides gras liquides extraits de la graisse, on obtiendrait des indices plus constants, puisqu'ils ne seraient plus influencés par la présence des acides concrets et qu'il serait alors possible de déceler avec toute certitude la présence des huiles végétales.

Nous avions commencé à utiliser la solubilité des oléates de plomb dans l'éther sulfurique, pour les séparer des acides concrets, quand nous avons eu connaissance du procédé Léar et du travail de M. Halphen sur l'analyse des saindoux basée sur la détermination de l'indice d'iode des acides gras liquides et la teneur en oxyde de zinc de leurs sels. Le procédé Léar ayant l'avantage de donner des produits moins colorés que ceux extraits des sels de plomb, nous avons eu recours à ce procédé pour isoler les acides gras liquides et parce qu'il permet ainsi d'utiliser les données fournies par le travail de M. Halphen.

Pour séparer les acides gras liquides, on saponifie, suivant le procédé employé pour le titrage des suifs, 50 grammes du saindoux à analyser. Le savon sodique est décomposé par l'acide chlorhydrique, les acides gras sont passés dans une boule à décantation où ils sont lavés à l'eau chaude, puis introduits dans un ballon avec 250 centimètres cubes de sulfure de carbone et 8 à 10 grammes

d'oxyde de zinc. On agite fréquemment pour faciliter la formation des sels de zinc, et l'on filtre.

On a en solution, à l'état de sels de zinc, les acides gras liquides.

Après avoir chassé le sulfure de carbone par distillation, le résidu est décomposé par l'acide chlorhydrique, et les acides gras mis en liberté, bien lavés à l'eau chaude, sont desséchés à l'étuve à 120°, puis examinés à l'oléo-réfractomètre à la température de 45° à l'échelle OB de l'instrument.

La déviation optique donne des résultats si nets que l'essai d'un saindoux peut se borner à l'examen à l'oléo-réfractomètre : 1° de la graisse brute ; 2° de ses acides gras liquides, et cet examen suffit pour mettre en évidence la présence des huiles végétales, même s'il y a eu en même temps addition de graisses animales.

On peut toutefois corroborer l'examen optique par la détermination de l'indice d'iode, comme l'a indiqué M. Halphen et comme nous le conseillons, par la quantité de potasse nécessaire pour saturer 1 gramme des acides gras liquides dissous dans l'alcool.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus en opérant sur des saindoux purs et des saindoux mélangés :

ÉCHANTILLONS.	DEGRÉS à l'oléo-réfractomètre T 45 — Échelle OB.		INDICES d'iode d'après M. Halphen.	KOHO nécessaire pour saturer 1 gramme acide gras liquide.
	Corps neutre.	Acides gras liquides.	Acides gras liquides.	
Saindoux type	—12,5	—30	91 %	190mgr
Saindoux purs	—12,5	—30	—	191,2
Steam lard	—13	—30	—	191
Suif de bœuf	—17	—40	—	—
Suif pressé	—34	»	75	—
Margarine de coton	+25	+20	—	—
Huile de coton	»	+10	129	186,6
Huile de sésames	»	—18	—	170,5
Huile d'arachides	»	—15	—	175,6
Saindoux + 20 0/0 huile d'arachides	— 8	—23	—	186
Saindoux + 20 0/0 huile de sésames	»	—20	—	180
Saindoux + 20 0/0 huile de coton	— 6	—	—	—
Saindoux + 50 0/0 suif	»	—33	—	200
Saindoux 40, suif 40, huile de coton 20	»	—24	—	189,1
Steam lard 60, suif 15, huile d'arachides 25	— 8	»	—	—
Saindoux 60, suif mouton 25, huile d'arachides 15	—13	—22	—	—

On voit que la déviation optique normale des saindoux purs est

de — 12°,5 et qu'elle est de — 30° pour les acides gras liquides, et que 1 gramme de ces acides est saturé par 190 à 191 de KOHO.

Une addition de stéarine de lard, ou saindoux pressé, augmente un peu la déviation de la matière brute; mais les acides gras liquides fournissent la déviation normale — 30 et sont saturés par 190/191 KOHO.

Quelle que soit la teneur du saindoux en stéarine de lard, les acides gras liquides dévient de — 30°. Si la déviation gauche est augmentée par suite d'une addition de graisse animale, la déviation des acides gras sera un peu plus forte que — 30° et le chiffre de saturation supérieur à 190/191, l'augmentation de la déviation brute ne pourra donc être attribuée à une addition de saindoux pressé ou de steam lard, mais bien à une addition de graisses animales.

Une déviation inférieure à — 12°,5 pour la matière brute et à — 30 pour les acides gras liquides indique la présence d'une huile végétale et, dans ce cas, le chiffre de saturation est inférieur à 190.

S'il y a eu addition concomitante de graisse animale et d'huiles végétales dans un saindoux, la déviation pour la matière brute pourra être inférieure ou supérieure à — 12°,5, selon les proportions d'huiles et de graisses animales; mais la déviation fournie par les acides gras liquides sera toujours inférieure à — 30°, et le chiffre de saturation se rapprochera de 190 ou lui sera supérieur, si la proportion d'huile est faible par rapport à la graisse animale ajoutée.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU VENDREDI 26 JUILLET 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Sont nommés membres résidents :

M. Ernest FOURNEAU, interne en pharmacie à l'hôpital Beaujon, à Paris ;

M. le Dr LAFAY, 31, rue des Récollets, à Paris.

Sont proposés et nommés membres non résidents :

M. le Dr J. D. ARROYO, professeur de chimie minérale à l'École polytechnique de Porto (Portugal) ;

M. L. A. REBELLO DA SILVA, professeur de chimie à l'Université centrale de Madrid (Espagne) ;

M. le Dr J. R. CARRACIDO, professeur de chimie à l'Université centrale de Madrid (Espagne), présentés par MM. FRIEDEL et FERREIRA DA SILVA ;

M. KLOBOUKOFF, professeur à l'Université de Moscou, présenté par MM. MAQUENNE et WYROUBOFF.

M. CORVISY, professeur au Lycée de Saint-Omer, présenté par MM. MATIGNON et BÉHAL.

M. le Président annonce la mort de M. Albert-Denis Cartereau, l'un des plus jeunes membres de la Société chimique ; il exprime les regrets que sa mort cause à la Société.

M. BÉHAL a obtenu, à côté de l'acide hydroxycamphoronique et de l'acide heptanedioïque $C^7H^{12}O^4$ qu'il a déjà mentionné dans la dernière séance, un acide hexanedioïque $C^6H^{10}O^4$ fondant à 143-144°, donnant un anhydride par simple distillation fondant mal vers 22°, un dérivé phénylamidé peu soluble dans l'alcool absolu, fusible à 185°, et un anile fusible à à 85°.

Ces caractères ne permettent pas de l'identifier aujourd'hui à aucun des acides connus ayant même formule ; mais en préparant synthétiquement de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique au moyen du bromo-isobutyrate d'éthyle et du malonate d'éthyle sodé il a pu identifier les deux acides.

Il se forme, en outre, de l'acide isobutyrique.

En éthérifiant le mélange d'acides par l'acide chlorhydrique absolu, il a observé que l'acide tribasique n'avait pas été éthérifié, que les acides bibasiques s'étaient transformés en majeure partie en éther neutre, tandis qu'une partie était à l'état d'éther acide ; enfin tout l'acide isobutyrique était à l'état d'éther neutre. Cette méthode pourrait peut-être servir à séparer les acides mono-, bi- et tribasiques.

En son nom et en celui de M. Blaise, M. Béhal expose la suite des recherches qu'ils ont faites en étudiant l'action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique inactif.

Le dérivé bleu, qu'ils ont désigné sous le nom de céruléocampholénique, se transforme en solution alcoolique ou éthérée en un corps blanc à peu près insoluble dans ces solvants.

Ce corps blanc, fondu ou dissous, repasse au corps bleu dont il possède la composition. M. Tanret a observé un fait de tout point comparable avec le corps désigné sous le nom d'azocamphène.

Le dérivé blanc est vraisemblablement un polymère du bleu.

Ce sont des nitrosocampholénolactones

```
O=Az-C-R
   O/  \CH-R'
   |    |
  CO----CH²
```

En effet, ils sont réduits par la potasse alcoolique en donnant un dérivé azoïque ou azoxique rouge qui, réduit par l'amalgame de sodium, donne une hydrazine. Réduits par l'étain et l'acide acétique, ils donnent une amine identique à celle obtenue en partant du nitrite de campholénolactone (anc. acide nitrocampholénique).

L'identification se fait au mieux avec le dérivé acétique fusible à 97° ; il se forme en même temps une déhydrocampholénolactone fusible à 31°,5, donnant un acide cétonique fusible à 121°.

M. Burcker, en continuant l'étude de l'action de l'anhydride camphorique sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, a obtenu un composé formé avec élimination de CO : ce corps qui répond à la formule $C^{15}H^{20}O^{2}$ est un acide faible qui possède des propriétés et une constitution qui se rapprochent de celles de l'acide campholique ; ses sels sont décomposés facilement par

l'acide carbonique ; il forme avec les alcools éthylique et méthylique des éthers cristallisés qui ne sont que très difficilement saponifiés par les alcalis.

M. Villiers a étudié, en collaboration avec M. Fayolle, la composition des cendres d'un grand nombre de vins. Leurs essais tendent à faire penser que l'acide borique n'existe pas normalement dans le vin, pas plus dans les vins d'Algérie que dans les vins français, et que les traces de ce corps, que l'on ne peut constater que dans les vins des dernières récoltes, ont été le plus souvent introduites par les producteurs de vin eux-mêmes à leur insu.

Il décrit un procédé qui permet de déceler nettement la présence de traces très faibles d'acide borique et d'en évaluer la proportion d'une manière très approximative.

M. Maumené rappelle, à propos du bioxyde de monène (aldéhyde formique), auquel on attribue des propriétés antiseptiques, combien la lampe de Tollens, c'est-à-dire la *lampe sans flamme*, est peu propre à donner le bioxyde désiré.

La lampe sans flamme chargée d'alcool monénique $C^2H^2(HO)^2 = 32$ donne une de ces combustions incomplètes dont il a présenté des exemples dans son *Traité de la théorie générale* (p. 278); on a :

$$n = \frac{32}{8} = 4.00.$$

$$O^4 + C^2H^2(HO)^2 = C^2O^2(HO)^2 + (HO)^2.$$

$C^2O^2(HO)^2$ est l'acide monédique (formique) $C^2H^2O^4$.

Cet acide produit un mélange avec un excès d'alcool et forme à l'instant de l'éther monéno-monédique (éther formique du méthylène) qui est

$$C^2H^2O^4.C^2H^2 = (C^2H^2)^2O^4 = (C^2H^2O^2)^2.$$

Cet éther est confondu avec l'aldéhyde isomérique, et c'est lui surtout qui possède les propriétés antiseptiques plus ou moins puissantes dont on étudie le rôle dans la préservation des sucres, etc.

M. Maumené rappelle, à propos de l'observation faite par M. von Lippmann (*Bull. Soc. chim.*, 20 mai, p. 755), l'expérience qu'il a fait connaître vingt-quatre ans avant (*Bull. Soc. chim.*, t. **17**, p. 481). Du sucre candi, chauffé seul ou avec un peu d'eau, en tubes scellés, à 153°, durant sept jours, donne le caramelin

$C^{12}H^{4}O^{4}$, imprégné d'acide diédique (acétique). M. von Lippmann a traité cette matière « d'aspect humique » par l'alcool et en a extrait l'acide dicarbocique (mellique) et le pyromellique. Ces deux faits sont nouveaux et donnent encore un exemple frappant de la loi des actions de mélange, l'acide dicarbocique étant $C^{4}O^{3}(24+21)$, comme M. Maumené l'a prouvé dernièrement.

M. Maumené doit attirer l'attention des chimistes sur le travail de M. Schutzenberger, relatif au poids atomique (ou équivalent du cérium). M. Schutzenberger a revu plusieurs sels du bioxyde de cérium et déduit de son étude un poids variable entre 46 et 48.

Le bioxyde est considéré CeO^{2}. M. Maumené le calcule $Ce^{8\times3}O^{r}$.

Si Ce = 48, on a :

$$Ce^{24}O^{48} = CeO^{2} \text{ rigoureusement,}$$

mais si Ce = 47, on a :

$$Ce^{8\times3}O^{47} \quad \text{ou} \quad Ce^{24}O^{47} = CeO^{1.958}$$

si Ce = 46, on a :

$$Ce^{24}O^{46} = CeO^{1.917}.$$

Ces différences peuvent être fixées par des expériences bien faites.

M. Maumené communique sa méthode pour recueillir le gaz des flammes : au lieu du tube en siphon employé par Faraday, le tube en équerre est lié en G au gazhydromètre (*Traité des vins*, t. 2, p. 399) et logé dans la flamme. Le point G étant toujours à la pression atmosphérique, et pouvant être mis à volonté au-dessous, le gaz de la flamme est facilement appelé dans la vessie en caoutchouc très mince sans danger de l'explosion toujours imminente dans le ballon de Faraday.

On mesure ce gaz par le volume de l'eau tombée en T.

M. Maumené explique l'avantage de cette méthode pour étudier les gaz intestinaux, ceux des fissures des volcans, etc.

La seule pièce indispensable est le verre GH et la vessie M.

M. Engel présente une note de M. Massol sur les points de fusion des acides de la série grasse. L'auteur trouve que les acides renfermant un nombre pair d'atomes de carbone et ceux en renfermant un nombre impair, présentent des points de fusion qui peuvent se ranger sur deux courbes qui, après une incurvation préliminaire, deviennent sensiblement parallèles.

M. HÉBERT a fait l'étude chimique des sèves de divers végétaux. Il a déterminé la composition des sèves de liane à eau et de bananier (*musa paradisica*), rapportées du Congo français par M. H. Lecomte. La première de ces sèves renferme principalement un tannate ou un gallate de fer qui, en s'oxydant à l'air, communique au liquide une coloration bleue. La seconde a donné, outre une matière colorante précipitable par oxydation et déjà signalée par Boussingault, une certaine quantité d'acide oléique qui se trouvait à l'état de sel alcalin. Enfin, M. Hébert a repris certains points de l'étude de la sève de la vigne ; il y a caractérisé le glucose et un tannin particulier, qui présente les caractères de l'œnotannin de M. A. Gautier.

M. CHARON a repris l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde crotonique par l'oxyde d'argent à une température ne dépassant pas 50°. Dans ces conditions, on obtient un rendement en acide atteignant 90 0/0 ; mais ce produit est unique, c'est l'acide crotonique solide fondant à 71°. De même, des produits de l'oxydation spontanée de l'aldéhyde crotonique à l'air, on ne peut isoler que l'acide crotonique solide. On peut donc conclure que l'aldéhyde crotonique, préparée soit par la méthode de M. Lieben, soit par celles de MM. Newbury et Orndorff, est un produit unique et ne renferme pas les deux stéréoisomères possibles. On pouvait cependant espérer les obtenir tous deux, si l'on considère que l'aldéhyde obtenue par ces méthodes, séchée à froid, — à chaud on polymérise une partie du produit — a un mauvais point d'ébullition (100-108°).
L'aldéhyde ainsi préparée renferme donc encore de l'eau et a déjà subi un commencement de polymérisation. Par hydrogénation par le couple zinc-cuivre en solution acétique, on obtient 1 0/0 environ d'aldéhyde butylique normale, 25 0/0 d'alcool crotonylique et 50 à 60 0/0 d'un glycol non saturé en C^8 :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^3.$$

M. Charon a déjà entre les mains un grand nombre de dérivés de l'alcool crotonylique et du dicrotonylglycol *(octanediènediol)*. Il poursuit ses recherches.

M. THOMAS-MAMERT dépose deux notes : la première, sur la non-existence de la stéréoisomérie dans les dérivés aminobutènedioïques ; la seconde, sur les aminobutèneamidoates d'éthyle.

M. GRANGER a envoyé une note sur l'action des combinaisons halogénées du phosphore sur le cuivre métallique.

M. Fonzes-Diacon a envoyé une note sur une nouvelle préparation du glycérose.

M. Delacre a envoyé une note sur la triphényléthanone et la triphényléthanolone.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 137. — Sur la réduction de l'oxyde azotique par le fer ou le zinc humides; par MM. Paul SABATIER et J. B. SENDERENS.

On admet depuis Priestley que l'oxyde azotique AzO (bioxyde d'azote), maintenu au contact du zinc ou du fer humides, est réduit lentement à l'état d'oxyde azoteux Az^2O, en même temps que prend naissance une certaine dose d'ammoniaque, mais les conditions de cette transformation n'ont pas été précisées.

I. — *Oxyde azotique sur l'eau en présence de tournure de zinc.*

Dans un grand flacon bourré de zinc en copeaux, rempli d'eau distillée et retourné sur l'eau, on introduit de l'oxyde azotique pur, préparé par l'action du sulfate ferreux sur l'acide azotique. Après quelque temps, on constate que l'eau s'élève dans le flacon; la diminution de volume, assez rapide, est variable dans les diverses expériences.

Dans un cas, le volume a diminué constamment jusqu'au onzième jour, où il n'était plus que 38 0/0 du volume primitif; puis il a augmenté, par suite d'un dégagement d'hydrogène.

D'après une analyse effectuée au moment du minimum, le gaz contenait alors 3 dixièmes d'oxyde azotique non transformé. Le reste renfermait pour 100:

Oxyde azoteux	28
Azote	70
Hydrogène	2

Le gaz augmentait l'éclat d'une allumette enflammée.

Le quatorzième jour, il ne restait plus que 15 centièmes d'oxyde azotique non transformé. Le reste était pour 100 :

Oxyde azoteux	4
Azote	91,5
Hydrogène	4,5

Le gaz éteignait une allumette.

Le dix-neuvième jour, il ne reste plus ni oxyde azotique, ni oxyde azoteux. Le gaz, qui est combustible, renferme pour 100 :

Azote	62
Hydrogène	38

L'eau du flacon indique, au réactif de Nessler, une réaction ammoniacale nette.

Pour doser ces mélanges gazeux, les méthodes ordinaires des absorbants sont inapplicables, parce que le sulfate ferreux, en même temps qu'il absorbe l'oxyde azotique, dissout une forte proportion d'oxyde azoteux, et que le dissolvant de ce dernier gaz, l'alcool absolu, retient toujours une certaine quantité d'oxyde azotique.

Nous avons donc été obligés de recourir au procédé analytique suivant qui se pratique en deux phases :

1° Par deux traitements à l'alcool, suivis de deux traitements au sulfate ferreux, on absorbe à la fois l'oxyde azoteux et l'oxyde azotique. Le résidu obtenu contient l'hydrogène et l'azote. On y ajoute un excès mesuré d'oxygène ; puis, si c'est nécessaire, du gaz tonnant et on fait détoner dans l'eudiomètre. De la diminution de volume, on déduit immédiatement la proportion d'hydrogène. L'azote est fourni par différence ;

2° Dans un volume connu du gaz, on introduit quelques gouttes de potasse concentrée (moins de 1/2 cent. cube), puis un volume quelconque d'oxygène au moins égal aux trois quarts de celui du gaz. On a immédiatement et avec violence formation de vapeurs nitreuses qui sont fixées par la potasse avec formation de nitrate et nitrite alcalins. Le gaz restant ne contient plus d'oxyde azotique, mais renferme tout l'oxyde azoteux. Après avoir mesuré exactement son volume, on le soumet à deux traitements à l'alcool, puis à un traitement à l'eau. La diminution de volume donne la dose d'oxyde azoteux.

Telle qu'elle vient d'être décrite plus haut, l'action du zinc sur l'oxyde azotique en présence de l'eau présente une double cause de perturbation : d'abord, l'oxyde azoteux se dissout dans l'eau et

finit par être éliminé du mélange ; en outre, l'eau, légèrement ammoniacale, donne, avec le zinc, de l'hydrogène qui se mêle aux produits normaux de la réaction. Toutefois, ces premières expériences établissent, à côté de la formation de l'oxyde azoteux, une production importante d'azote provenant d'une réduction plus avancée de l'oxyde azotique.

II. — *Oxyde azotique sur le mercure en présence du fer humide.*

Dans un flacon bourré de tournure de fer bien brillante et préalablement rempli d'eau distillée et bouillie, on fait arriver de l'oxyde azotique pur : puis, le flacon ainsi disposé est maintenu sur la cuve à mercure.

Le mercure s'élève très lentement dans le flacon. Le quarante-huitième jour, il reste encore quelques centièmes d'oxyde azotique. Le soixante-quatorzième jour, il n'en reste plus et le gaz contient à ce moment pour 100 volumes :

Oxyde azoteux	61
Azote	36
Hydrogène	3

Cette petite quantité d'hydrogène, déjà constatée vers le trentième jour, doit être attribuée à une action propre du fer sur l'eau au contact du mercure, conformément aux observations de Lavoisier, puis de Guibourt (*Ann. Chim. Phys.*, t. 11, p. 43).

La formation simultanée d'azote et d'oxyde azoteux est donc établie.

On remarquera la lenteur de la réduction de l'oxyde azotique; cette lenteur se retrouve dans sa transformation en oxyde azoteux et en azotite au contact d'une solution de potasse, réaction observée par Gay-Lussac et que nous avons intégralement vérifiée. Cette lenteur doit provenir en partie de la faible solubilité du gaz dans l'eau. Aussi, nous avons pensé que la réduction serait plus rapide, en faisant agir les métaux sur une solution concentrée d'oxyde azotique dans le sulfate ferreux.

Dans un flacon contenant le métal (tournure de fer ou grenaille de zinc) et rempli d'une dissolution de sulfate ferreux, on dirige un courant d'oxyde azotique, qui se dissout en donnant la liqueur noire bien connue. Après un temps suffisant, on cesse l'arrivée du gaz; on adapte un bouchon muni d'un tube abducteur, et l'on recueille aussitôt sur le mercure les gaz provenant de la réduction de l'oxyde azotique, qui se dégagent rapidement, parce qu'ils sont très peu solubles dans le liquide.

III — *Action du fer sur la solution d'oxyde azotique dans le sulfate ferreux.*

Seules, les premières portions entraînent un peu d'oxyde azotique. Le dégagement, d'abord rapide pendant les deux premières heures, se ralentit.

L'analyse des gaz a donné pour 100 volumes :

	OXYDE AZOTEUX.	AZOTE.	HYDROGÈNE.
Pendant la première heure	68	32	0
Pendant la deuxième heure	64.4	35.6	0
De la deuxième à la dix-septième heure	50.8	48.5	1.7
Du premier au deuxième jour	36.9	60.3	3.8
Du deuxième au quatrième jour	12.1	74.6	13.3
Du quatrième au cinquième jour	3.8	75.3	21.9
Du cinquième au huitième jour	1.7	73.5	24.8
Après un mois	0.0	63.1	36.9
Après deux mois	0.0	48	52

Au début, la composition des gaz est semblable à celle observée avec l'oxyde azotique gazeux. Mais le rapport de l'azote à l'oxyde azoteux, tout d'abord égal à un tiers, croit rapidement, et ce dernier finit par disparaître complètement. Au contraire, la dose d'hydrogène, nulle au point de départ, augmente constamment et, après un temps suffisant, on n'aurait plus qu'un dégagement très lent d'hydrogène pur. Du reste, le fer, dans une dissolution de sulfate ferreux, fournit un dégagement lent d'hydrogène.

Il y a une faible proportion de sels ammoniacaux ; la quantité d'ammoniaque, dosée directement, ne dépassait pas $0^{gr},25$ par litre.

Les copeaux de fer sont recouverts d'un abondant dépôt vert très oxydable, constitué par du ferrite ferreux hydraté $Fe^3O^4 + Aq$. La réaction du fer sur l'oxyde azotique peut donc être représentée, au moins au début, par la formule :

$$6AzO + 3Fe = Az^2 + 2Az^2O + Fe^3O^4.$$

Le tiers de l'oxyde azotique est réduit à l'état d'azote.

IV. — *Action du zinc sur l'oxyde azotique dissous dans le sulfate ferreux.*

L'action du zinc est plus vive que celle du fer : car à la réduction de l'oxyde azotique par le métal s'ajoute la réaction propre du

zinc sur le sulfate ferreux, ce qui fournit un dégagement très net d'hydrogène apparaissant dès le début. En négligeant les premières portions souillées par un peu d'oxyde azotique, les gaz dégagés pendant les deux premières heures contiennent pour 100 volumes :

	OXYDE AZOTEUX.	HYDROGÈNE.	AZOTE.
Première éprouvette	43.5	6.6	49.9
Deuxième éprouvette	38	14	48
Troisième éprouvette	29	15	56 (détone fort)
Quatrième éprouvette	20	34	46 (détone)

Ici encore, la proportion de l'oxyde azoteux à l'azote va en diminuant. Il semble donc résulter de ces diverses observations que l'oxyde azoteux subit lui-même, de la part des métaux humides, une réduction à l'état d'azote. C'est un point qu'il nous reste à établir.

N° 138. — Sur la réduction de l'oxyde azoteux par les métaux en présence de l'eau ; par MM. Paul SABATIER et J. B. SENDERENS.

Nous avons opéré, soit avec l'oxyde azoteux gazeux maintenu sur le mercure en présence du fer humide, soit avec sa dissolution aqueuse mise au contact de divers métaux plus ou moins oxydables, magnésium, zinc, cadmium, fer.

I. — *Oxyde azoteux gazeux en présence du fer humide.*

1° Le gaz préparé par la décomposition ménagée du nitrate d'ammoniaque pur, soigneusement lavé par une succession de flacons laveurs à eau, à potasse et à eau, est introduit dans un flacon préalablement bourré de copeaux de fer et rempli d'eau distillée, puis abandonné sur la cuve à mercure.

On n'observe aucune variation notable du volume gazeux; mais le fer noircit d'une manière très apparente.

Le gaz primitif contenait pour 100 volumes en même temps que quelques traces d'oxygène.

Oxyde azoteux	95
Azote	5

Après vingt-cinq jours, le gaz éteignait une allumette enflammée et renfermait :

Oxyde azoteux	12.1
Azote	83.4
Hydrogène	4.5

Au bout de quarante jours, la composition était :

Oxyde azoteux	2.8
Azote	88.2
Hydrogène	9

Le soixante-sixième jour, il ne reste plus de quantité appréciable d'oxyde azoteux ; l'analyse donne :

Azote	83
Hydrogène	17

Il y a eu à la fois réduction de l'acide azoteux et dégagement assez important d'hydrogène, analogue à celui que nous avions signalé dans le cas de l'oxyde azotique, mais plus abondant, quoique attribuable à des causes identiques.

2° Nous avons également opéré en introduisant, dans un flacon rempli d'oxyde azoteux sur le mercure, de la limaille de fer humide, dépouillée autant que possible de l'air adhérent.

Les analyses successives du gaz ont fourni pour 100 volumes :

	OXYDE AZOTEUX.	AZOTE.	HYDROGÈNE.	OXYGÈNE.
Au début	91.2	7	0	1.8
Après trente et une heures	90.6	9.4	0	traces
Après huit jours	84.4	15.6	0	»
Après trente-quatre jours	80.0	20.0	0	»
Après quarante-quatre jours	70.5	28.5	1.0	»
Après cinquante-six jours	66.9	30.4	2.7	»

La réduction est encore très nette, mais elle va moins vite que dans le cas précédent, parce que la surface d'action du métal était plus restreinte.

II. — *Action des métaux sur la dissolution aqueuse d'oxyde azoteux.*

Sous la pression ordinaire vers 15°, 1 litre d'eau dissout environ 750 centimètres cubes d'oxyde azoteux. Une telle dissolution préparée avec le gaz pur, était introduite dans les flacons contenant le

métal réducteur, puis on fermait hermétiquement avec un bouchon muni d'un tube abducteur qui se rendait sous le mercure. La réduction du gaz dissous commençait aussitôt plus ou moins vite, et comme l'azote formé est beaucoup moins soluble que l'oxyde azoteux, il en résultait un dégagement *permanent* de gaz contenant nécessairement une certaine dose d'oxyde azoteux diffusé et dont la vitesse devait aller en diminuant beaucoup.

1° *Magnésium en poudre.* — Le dégagement gazeux est ici instantané et rapide à cause de l'action propre de l'eau sur le métal, qui fournit une production importante d'hydrogène. Des éprouvettes recueillies successivement pendant la première heure, contenaient pour 100 volumes :

	OXYDE AZOTEUX.	AZOTE.	HYDROGÈNE.
II..	21.6	23.3	55.1
III..	17.6	21.1	61.3
IV..	8.7	20.6	70.7

Malgré l'importance du dégagement d'hydrogène qui tend à prédominer, la réduction de l'oxyde azoteux en azote est très manifeste et se produit très rapidement.

2° *Zinc en tournure.* — Le dégagement, assez rapide pendant les premières heures, se ralentit beaucoup après un ou deux jours. Voici les résultats analytiques observés pour 100 volumes :

	OXYDE AZOTEUX.	AZOTE.	HYDROGÈNE.
Première heure..............................	68	32	traces
De la première à la cinquième heure	38	52	traces
De la cinquième à la vingt-quatrième heure...	15	83	2
Du premier au quatrième jour................	traces	96	4
Du quatrième au cinquième jour..............	0	83	17
Du cinquième au sixième jour................	0	74	26
....	»	»	»
Du dixième au treizième jour................	0	58	42

La liqueur retirée le treizième jour contient une faible dose d'ammoniaque libre indiquée par le réactif de Nessler et par une coloration rosée de la phtaléine.

Ces résultats établissent bien la réduction de l'oxyde azoteux en azote avec légère production d'ammoniaque, dont la présence favo-

rise beaucoup la production d'hydrogène peu appréciable au début de l'action.

3° *Cadmium en lames.* — Le dégagement gazeux est toujours lent, mais se poursuit très longtemps. Les échantillons recueillis successivement étaient, en négligeant de faibles quantités d'oxygène :

	OXYDE AZOTEUX.	AZOTE.
Du premier au huitième jour	49.4	50.6
Du huitième au vingt-cinquième jour	29.6	70.4
Du vingt-cinquième au trente-neuvième jour	10	90

On n'a pas constaté de traces d'hydrogène.

Le sens du phénomène est encore identique. La liqueur obtenue contient ici encore une faible dose d'ammoniaque libre.

4° *Fer en limaille.* — On observe un dégagement lent et très prolongé de petites bulles gazeuses, et en agitant le liquide, on y voit flotter au-dessus de la limaille une matière noire très tenue, qui paraît constituée par un oxyde magnétique hydraté, identique à celui qu'on obtient en traitant par un excès de fer l'acide azotique dilué. Nous avons en effet constaté qu'en faisant agir l'acide azotique ordinaire étendu (100^{cc} par litre) sur le fer en excès, il se produit un dégagement d'azote mêlé à un peu d'oxyde azoteux et azotique, dégagement très faible et qui s'arrête bientôt; en même temps, on obtient une liqueur incolore à réaction très ammoniacale et le fer est recouvert d'une assez grande quantité d'oxyde noir qui, séché à l'air, ne se peroxyde pas, est très attirable à l'aimant et contient $Fe^3O^4,0,5H^2O$.

Les gaz dégagés dans l'action du fer en limaille sur la solution d'oxyde azoteux contenaient pour 100 volumes :

	OXYDE AZOTEUX.	AZOTE.
Le premier jour	58	42
Du premier au huitième jour	51.4	48.6
Du huitième au vingt-huitième jour	22.6	77.4
Du vingt-huitième au quarante-deuxième jour	9.0	81.0

Le gaz recueilli du quarante-deuxième au cinquante-cinquième

jour est de l'azote pur, paraissant seulement contenir de faibles traces d'hydrogène. La liqueur est ammoniacale.

Ces résultats confirment pleinement ceux qui précèdent, et démontrent que l'oxyde azoteux dissous est réduit à l'état d'azote par le magnésium, le zinc, le fer et même le cadmium : il y a formation simultanée d'un peu d'ammoniaque. Le gaz, au contact des métaux humectés d'eau, se dissout peu à peu dans cette eau et finit par être réduit d'une façon identique.

N° 139. — Sur la vaporisation du carbone ; par M. Henri MOISSAN.

Dans les séries de recherches que nous avons entreprises depuis deux années au moyen du four électrique, nous avons eu l'occasion de réunir un certain nombre d'expériences sur la vaporisation du carbone. Nous les résumerons dans ce travail.

Jusqu'ici, la formation de la vapeur de carbone n'avait été constatée que dans l'arc électrique, soit grâce à l'analyse spectrale, soit par la belle synthèse de l'acétylène de M. Berthelot. On peut démontrer l'existence de cette vaporisation en dehors de l'arc de la façon suivante : si l'on place un tube de charbon d'un diamètre intérieur de 1 centimètre environ au milieu d'un four électrique en chaux vive, chauffé par un arc puissant (2,000 ampères et 80 volts), on voit l'intérieur du tube se remplir rapidement d'un feutrage noir très léger produit par la condensation de la vapeur de carbone.

On peut encore rendre cette vapeur de carbone visible en plaçant dans une nacelle au milieu de ce tube de charbon fortement chauffé du silicium cristallisé. On voit alors le silicium fondre, entrer en ébullition, et au fur et à mesure que sa vapeur s'élève, elle vient rencontrer la vapeur de carbone qui descend du haut du tube sous l'action calorifique de l'arc, et il se produit entre la nacelle et le tube un lacis de fines aiguilles de siliciure de carbone. Ce dernier composé cristallisé et transparent s'est formé par union directe des deux vapeurs.

A une très haute température, produite dans notre four électrique, on peut donc, en dehors de l'arc, vaporiser le carbone.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier comment se produisait cette vapeur. En général, un corps passe de l'état solide à l'état liquide, puis après une élévation de température suffisante, prend l'état gazeux. Le carbone se conduit-il de même, ou fait-il

exception à la règle générale? Les expériences suivantes vont résoudre la question.

Nous avons placé, à l'intérieur de notre four électrique, chauffé au moyen d'un arc de 1,200 ampères et 80 volts, un petit creuset de charbon bien pur, dans lequel le couvercle massif entrait profondément à frottement doux. Ce petit creuset était disposé sur un disque de charbon, soutenu par un lit de magnésie comprimée. La chauffe a duré dix minutes et la chaleur produite était assez intense pour volatiliser plusieurs centaines de grammes de chaux et de magnésie.

Après refroidissement, le couvercle, qui était resté en place, n'adhérait nullement au creuset bien que sa partie supérieure ait été volatilisée; toute la masse était transformée en graphite, mais les deux surfaces n'étaient pas soudées. Lorsque l'on place une nacelle de charbon dans un tube de même substance, et que l'on chauffe le tube soit superficiellement, soit intérieurement, au moyen d'un arc puissant, on n'arrive jamais à souder la nacelle au tube.

En faisant agir un arc de 1,000 ampères et de 80 à 90 volts dans notre four électrique à tube, il arrive souvent que la partie supérieure du tube qui est la plus exposée à l'action calorifique de l'arc se troue, sans que les bords de l'ouverture présentent après refroidissement aucune trace de fusion (1).

Nous avons chauffé du charbon de sucre dans un creuset fermé au moyen d'un arc de 1,000 ampères et 70 volts. Le charbon de sucre a gardé sa forme; il conserve encore les vacuoles, par où se sont dégagés les hydrogènes carbonés au moment de sa formation. Il est entièrement transformé en graphite, mais la masse pulvérulente, examinée au microscope avec un faible grossissement, ne présente aucune trace de soudure.

(1) Grâce à M. Meyer, directeur de la société Edison, nous avons pu, pendant les vacances, poursuivre ces nouvelles expériences sur la volatilisation du carbone, au moyen d'une machine de 300 chevaux.

Dans ces conditions, nous avions dans notre four électrique un arc d'environ 2200 ampères et 70 à 80 volts. La force effective était donc dans le four électrique de 200 chevaux. On obtient ainsi un foyer intense, et, dans la cavité du four. les parties les plus éloignées de l'arc se trouvent exactement à la température de volatilisation de la chaux vive. La cavité du four s'agrandit, en effet, de plus en plus, au fur et à mesure de la durée de l'expérience. A la suite de cette dernière étude, et après des centaines d'expériences réalisées dans des conditions bien différentes, il nous a semblé que dans un four fermé, à petite cavité, la température s'élevait avec l'intensité du courant. Il est vraisemblable que la vaporisation du carbone peut limiter, dans une certaine mesure, la tem-

En chauffant dans les mêmes conditions du graphite, du charbon de bois ou du charbon de cornue purifiés par le chlore, on ne retrouve après l'expérience que du graphite, mais chaque variété de carbone a conservé sa forme et l'on ne rencontre nulle part trace de fusion ou de soudure.

Vient-on maintenant à examiner les électrodes formées de carbone aussi pur que possible qui ont été employées dans ces expériences ; on voit que les pointes sont arrondies, complètement transformées en graphite, mais ne présentant pas trace de matière fondue. Avec un courant de 2,200 ampères et de 70 volts, la transformation sur les électrodes de 0,05 de diamètre s'est opérée sur une longueur de 15 centimètres (1).

On peut aussi former l'extrémité de l'électrode positive, par un cylindre de charbon, ajusté à frottement doux, et, après l'expérience, ce cylindre, qui s'est trouvé dans la partie la plus chaude de l'arc, est déformé mais ne s'est pas soudé à l'électrode.

Nous devons faire remarquer qu'il n'en est plus de même, si le charbon contient des impuretés : oxydes métalliques, silice ou acide borique.

Nous avons déjà indiqué que l'acide borique fournit, dans ce cas, un borure de carbone défini et cristallisé de formule Bo^6C. Ce borure de carbone cristallisé peut s'unir à un excès de charbon et produire des corps d'apparence fondue à forme arrondie, des gouttelettes d'une dureté parfois très grande, mais qui ne sont pas formées de carbone pur. Une très petite quantité d'impuretés métal-

pérature de l'arc lorsque l'on emploie des tensions qui ne sont pas très élevées. Il en est de même des phénomènes de dépolymérisation du carbone, phénomènes importants qui viennent aussi compliquer les conditions thermiques de l'expérience. Mais il nous a toujours paru, dans les nombreuses recherches faites sur ce sujet, que plus l'intensité du courant qui fournissait l'arc augmentait, plus la température était grande.

Avec 400 ampères et 70 volts, il nous a été impossible de réduire l'oxyde de vanadium par le charbon, le creuset étant placé à 1 centimètre de l'arc. Avec un courant de 1000 ampères et 70 volts, cette réduction se fait à plusieurs centimètres de l'arc, et l'on obtient, dans un temps moitié moindre environ 100 grammes de ce métal.

(1) Voici l'analyse du graphite pris à l'extrémité de l'électrode :

Carbone	99.63
Hydrogène	0.03
Cendres	0.039

Avant l'expérience la quantité de cendres de ce charbon était voisine de 1 0/0. Toutes les matières minérales étant plus volatiles que le carbone, l'électrode s'est purifiée peu à peu par volatilisation.

liques peut de même donner des carbures fondus ou cristallins ; j'en ai déjà décrit plusieurs. Il est donc indispensable dans ces expériences de n'employer que du carbone aussi pur que possible.

D'après ces expériences, le carbone passe donc de l'état solide à l'état gazeux sans prendre l'état liquide.

Il reste à étudier la variété de carbone produite par la condensation de cette vapeur.

Nous avons recueilli la vapeur de carbone par trois procédés différents :

1° Par distillation. La vapeur de carbone condensée dans le tube de charbon, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, nous a donné un dépôt noir entièrement formé de graphite ; transformable en entier en oxyde graphitique par le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique.

2° Par condensation sur un corps froid. Lorsque nous avons placé un tube de cuivre traversé par un courant d'eau froide (1) dans notre four électrique, nous avons recueilli, à la surface, un dépôt noir qui a été traité à froid par l'acide chlorhydrique très étendu pour le débarrasser de la chaux vive. Ce dépôt contient de petites sphères de silice et d'autres impuretés, mais est formé surtout de carbone dont les parties lourdes ou légères sont constituées par de petits cristaux microscopiques présentant tous les caractères du graphite ;

3° Par condensation sur une paroi chaude. Lorsque l'on fait jaillir l'arc électrique dans un four en chaux vive, pour éviter la présence de l'acide carbonique qui absorbe la vapeur de charbon pour se transformer en oxyde de carbone, on obtient, surtout au pôle positif, des champignons de carbone qui proviennent de la vaporisation de ce métalloïde dans l'arc lui-même.

Ce carbone, dont la surface est plus ou moins arrondie, examiné au microscope ne présente, lui aussi, aucune apparence de fusion. Sa densité est de 2,10. A l'analyse, il nous a donné 99,90 0/0 de carbone ; il ne renfermait qu'une trace insignifiante de cendres, dont il nous a été impossible de déterminer le poids.

C'est donc du carbone produit par distillation ; il présente tous les caractères du graphite (2) et ne peut être brûlé dans l'oxygène qu'à

(1) Dispositif que nous avons décrit à propos de la vaporisation du fer, de l'uranium, de l'or et des autres métaux.

(2) Ce carbone nous a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Carbone	99.81	99.84	99.90
Hydrogène	0.018	0.030	0.031
Cendres	0.023	0.018	0.017

une température assez élevée, de sorte que sa combustion ne peut s'effectuer que dans un tube de porcelaine.

En résumé toutes ces condensations de la vapeur de carbone nous ont toujours donné du graphite.

Lorsque ces diverses expériences ont été terminées, nous avons pensé à les vérifier avec un petit appareil bien connu: la lampe à incandescence. Tout le monde connaît aujourd'hui le dispositif de cet appareil. Un filament de charbon est réuni, grâce à un dépôt électrolytique de cuivre, aux extrémités de deux fils de platine. Ce filament est enfermé dans une ampoule de verre dans laquelle on fait le vide avec la trompe à mercure. Après un temps d'éclairage qui varie de 500 à 900 heures, on voit un léger voile noir se produire sur le verre. Ce dépôt augmente et met bientôt la lampe hors d'usage. D'autres fois, sous l'action d'un courant trop intense, le filament se brûle en un point et donne en même temps et tout d'un coup le même dépôt qui se répand uniformément sur l'intérieur de l'ampoule (1).

Si l'on recueille ce dépôt noir dans un verre rempli d'eau, et si on l'examine au microscope, on remarque : des cristaux très petits de siliciure de carbone de forme caractéristique, des cristaux empilés rappelant la silice obtenue par M. Marsden dans l'argent en fusion, et surtout de petites masses plus ou moins agglutinées de couleur noire. Ce dernier dépôt avec un fort grossissement, ne nous a pas présenté trace de cristallisation. Nous devons faire remarquer, en même temps, que sur le liquide, nage une pellicule mince qui, au microscope, a une teinte marron. Le contenu d'une lampe a été traité par le mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium et la matière noire ne s'est pas détruite aussitôt. On a maintenu ce mélange pendant douze heures à la température de 60° et après lavage et décantation, le léger dépôt obtenu, examiné au microscope, nous a présenté des cristaux très nets d'oxyde graphique. On a enlevé alors la petite lamelle supérieure, on a fait évaporer le liquide, et le résidu, sur la plaque même de verre, a été porté au rouge sombre. Un nouvel examen microscopique a fait voir que tous les cristaux jaunes ou verdâtres avaient disparu et étaient remplacés par un dépôt floconneux noir beaucoup plus

(1) Une trace de silice ou de sel de calcium, accidentellement déposée sur le filament de carbone, peut fournir un siliciure de carbone ou un carbure de calcium fusible ou volatil qui amène une diminution de diamètre du filament. En ce point la résistance augmente et le courant développe une température plus élevée; dès lors le carbone se volatilise et le filament ne tarde pas à se rompre.

volumineux. Ce dépôt noir a disparu à son tour, par une combustion à l'air, au rouge sombre. Nous pouvons conclure de cette expérience que le voile formé sur les lampes à incandescence est surtout constitué par du graphite (1).

De toutes ces expériences, nous pouvons donc conclure que, dans le vide comme à la pression ordinaire, le carbone passe de l'état solide à l'état gazeux sans prendre la forme liquide. A ce point de vue, il peut donc être comparé à l'arsenic.

Lorsque le carbone gazeux reprend l'état solide, il fournit toujours du graphite (2).

Nous estimons cependant que le carbone peut être amené à l'état liquide ; mais ce phénomène ne se produirait que sous l'action de pressions plus ou moins fortes. Dans le cas de grandes pressions, comme nos expériences précédentes l'ont établi, la densité du carbone augmenterait et l'on obtiendrait le diamant. J'ai pu préparer en effet dans mes culots de fer refroidis dans le plomb, de petits diamants présentant l'apparence d'une goutte allongée telle qu'on en rencontre parfois dans la nature. On sait, en effet, que l'on trouve au Cap comme au Brésil, des diamants qui ne possèdent aucune trace de cristallisation apparente et qui ont des formes arrondies comme celle que peut prendre un liquide maintenu au milieu d'une masse pâteuse. Le carbone sous pression pourrait donc prendre l'état liquide et se solidifier comme l'eau, soit en présentant une masse confuse de cristaux, soit en prenant une forme arrondie et amorphe.

N° 140. — Réduction de l'alumine par le charbon ; par M. HENRI MOISSAN.

La haute température du four électrique m'a permis de généraliser certaines réactions que nous regardions jusqu'ici comme limitées, parce que l'échelle des températures dont nous pouvions disposer était insuffisante. On sait, par exemple, quelles sont les lois de la décomposition complète ou incomplète du carbonate de chaux par la chaleur, lois qui ont été fixées d'une façon magistrale par Henri Debray. Si, jusqu'ici, le carbonate de baryte a été re-

(1) La petite pellicule qui surnageait le liquide était formée aussi de graphite qui, après déflagration, a laissé un oxyde pyrographitique facilement combustible.

(2) Le graphite qui forme le filament est plus difficilement transformable en oxyde graphitique que le dépôt recueilli à l'intérieur de la lampe.

gardé comme indécomposable par la chaleur seule, cela tient à ce que la température de nos fourneaux était trop faible pour en effectuer même la dissociation.

Le carbonate de baryte, chauffé au four électrique, se décompose de même que le carbonate de chaux; il perd son acide carbonique et laisse comme résidu la baryte caustique.

On sait aussi que certains oxydes étaient irréductibles par le charbon. Je citerai, par exemple, la silice, les oxydes alcalino-terreux, les oxydes d'uranium, de vanadium et de zirconium. Nous avons démontré précédemment, dans une série de notes insérées au *Bulletin de la Société chimique*, que ces différents composés pouvaient être réduits dans le four électrique et donner des carbures le plus souvent cristallisés.

L'alumine est un de ces oxydes qui a été regardé jusqu'à ce jour comme absolument irréductible; il n'en est rien.

Si l'on place des cristaux de corindon parfaitement transparents dans une nacelle disposée au milieu du tube de charbon de notre four électrique, et que l'on chauffe l'appareil au moyen d'un courant de 1,200 ampères et 80 volts, l'alumine est volatilisée en quelques minutes. La nacelle, complètement convertie en graphite, ne renferme pas trace de cendres, et de chaque côté du tube on peut isoler un feutrage cristallin de graphite et d'alumine, au delà duquel se rencontrent des sphères, de 2 millimètres à 3 millimètres de diamètre, d'aluminium métallique facile à caractériser.

On peut donner à cette expérience une autre forme, en utilisant un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités, que l'on place dans le four électrique de façon à ce que la partie fermée soit portée au maximum de température. Ce tube mesure $0^{m},40$ de long et 10 millimètres de diamètre intérieur. On dispose au fond de cet appareil une centaine de grammes d'alumine, et l'on chauffe le tout quinze minutes, avec un courant de 300 ampères et de 65 volts. A la fin de l'expérience, il se dégage d'abondantes vapeurs à l'extrémité du tube, et ces vapeurs condensées sur un corps froid fournissent un dépôt blanc d'alumine.

Cette substance, traitée à froid par l'acide acétique étendu, qui enlève des traces de fer et de chaux, puis lavée à l'eau distillée et séchée, présente au milieu de masses irrégulières des sphères très petites d'aluminium fondu.

Après refroidissement, on trouve dans le tube, à la partie supé-
·eure, un dépôt blanc d'alumine et, à la partie inférieure, un lingot

d'alumine fondue qui présente un aspect différent, suivant que l'oxyde se trouvait dans les parties plus ou moins chaudes.

La portion qui a été portée à la température la plus élevée est recouverte d'une pellicule de graphite qui provient de la condensation de la vapeur de carbone qui remplissait le tube. Sur la paroi on remarque de petits globules blancs ou légèrement jaunâtres qui sont formés par un mélange d'aluminium et de carbure de ce métal.

La réaction devient beaucoup plus concluante si l'on chauffe, dans les mêmes conditions, un mélange intime d'alumine et d'amidon qui, par la décomposition de ce dernier corps, fournit le carbone nécessaire à la réduction.

Dans une chauffe qui a duré dix-huit minutes (300 ampères et 65 volts), on a obtenu une certaine quantité d'aluminium renfermant des lamelles du carbure C^3Al^4, que j'ai décrit précédemment.

L'expérience a été répétée quatre fois, et les résultats ont toujours été identiques ; et chaque fois aussi le mélange refroidi était recouvert de graphite provenant de la condensation de la vapeur de carbone.

Une autre série de recherches exécutée dans des creusets, à une température un peu moins élevée, nous a démontré que l'alumine seule peut être fondue et maintenue à l'état liquide dans un creuset de charbon sans qu'il y ait réduction.

Dans une réduction faite avec un tube fermé à une extrémité, il nous est arrivé que l'autre extrémité du cylindre a été obstruée par un tampon d'alumine et de charbon. Cette expérience, qui n'avait pas été prolongée autant que les précédentes, par suite de la formation d'un court circuit, nous a présenté, dans la partie chauffée, un feutrage de graphite et de cristaux très minces hexagonaux, présentant des phénomènes d'irisation et entièrement formés d'alumine. Le tube ne renfermait pas trace d'aluminium métallique. La production de ce mélange de corindon et de graphite cristallisé nous a démontré que la vapeur d'alumine qui se produit si facilement et la vapeur de charbon, peuvent se trouver en contact sans produire d'aluminium.

Une température beaucoup plus élevée est nécessaire pour que la vapeur de carbone puisse réduire la vapeur d'alumine.

En résumé, dans le four électrique, l'alumine liquide n'est pas réduite par le charbon, mais la réduction se produit lorsque les vapeurs de ces deux corps sont portées à une température très élevée. Dans ce cas, l'alumine perd son oxygène et fournit l'aluminium métallique qui se carbure partiellement.

N° 141. — Étude des différentes variétés de graphite ; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons démontré dans un travail précédent que, par une élévation de température suffisante et à la pression ordinaire, le diamant et le carbone amorphe étaient toujours amenés à l'état de graphite.

Le graphite est donc, à haute température et sans pression, la forme stable du carbone. Nous résumerons aujourd'hui les principales recherches que nous avons entreprises sur cette variété de carbone.

Je rappellerai d'abord que ce qui caractérise la variété graphite est, d'après M. Berthelot, sa transformation rapide en oxyde graphitique sous l'action de certains mélanges oxydants et, en particulier, du chlorate de potassium et de l'acide nitrique.

Cette curieuse réaction, découverte par Brodie, permet de transformer le graphite en un composé presque toujours cristallin, qui a la propriété de déflagrer par la chaleur en augmentant beaucoup de volume et en laissant un résidu noir d'oxyde pyrographitique. M. Berthelot a décrit avec soin les conditions de cette oxydation et l'a appliquée à l'étude des graphites autrefois connus. J'ai étendu cette recherche aux nombreux échantillons de graphite que j'ai pu obtenir dans les expériences faites au four électrique (1).

J'ai joint à cette première étude la détermination des températures de combustion dans l'oxygène et des densités de plusieurs

(1) Lorsque l'on emploie l'acide azotique fumant et le chlorate de potassium, en suivant exactement les conditions indiquées par M. Berthelot, la couleur de l'oxyde graphitique peut varier du vert ou du marron foncé au jaune, et l'oxydation complète demande parfois six à huit attaques successives. Il n'en est plus de même lorsque l'on emploie de l'acide azotique préparé au moyen d'azotate de potassium récemment fondu et l'acide sulfurique bouilli employé en grand excès.

Dans ces conditions, en ajoutant à l'acide azotique concentré le graphite sec, puis le chlorate de potassium bien sec par petites quantités, l'oxydation se produit beaucoup plus rapidement et, pour les graphites naturels, elle commence à apparaître dès la fin de la première attaque. On doit employer en chlorate de potassium 20 à 30 fois le poids du graphite à transformer. L'attaque doit durer douze heures, et se terminer à la température de 60°.

Il faut avoir grand soin de ne jamais porter tout d'abord ce mélange de chlorate de potassium, d'acide azotique et de carbone à une température de 60°, sous peine d'avoir des explosions souvent assez violentes.

A la fin de ces oxydations, l'oxyde graphitique obtenu en cristaux plus ou moins nets possède toujours le même aspect gras et la même couleur jaune. ... quelques cas, on obtient un oxyde graphitique presque incolore.

variétés de graphite. La recherche de la densité présente dans ce cas des difficultés très grandes. Il m'a été impossible de priver certains échantillons des gaz qu'ils semblaient retenir mécaniquement; aussi les densités ne nous ont pas présenté un accroissement aussi régulier que les vitesses d'oxydation.

Les graphites que nous avons étudiés ont été préparés par deux procédés différents :

1° Action d'une haute température sur le carbone ;

2° Cristallisation du carbone sous l'action d'un dissolvant métallique.

I. — *Graphites obtenus par l'action d'une haute température.*

Diamant. — Jacquelain a déjà donné les propriétés du graphite provenant du diamant chauffé dans l'arc; nous ajouterons à ces observations que ce graphite affecte une forme cristalline irrégulière. Les cristaux enchevêtrés sont trapus, d'un noir brillant et présentent quelques rares facettes planes. Lorsque l'expérience a été faite avec un courant de 350 ampères et 70 volts, l'attaque par l'acide azotique monohydraté ordinaire et le chlorate de potassium est assez rapide. Après trois attaques, la transformation est complète et il se produit un oxyde graphitique de couleur jaune. A la combustion, ce graphite nous a donné pour 100, 99,88 de carbone et 0,016 de cendres.

Carbone sublimé.—Le carbone sublimé recueilli sur l'électrode positive de l'arc, carbone sublimé dont j'ai déjà parlé dans un travail précédent, n'a été complètement transformé en employant l'acide azotique fumant ordinaire, qu'à la quatrième attaque. L'oxyde graphitique, d'abord verdâtre, est devenu finalement jaune. Ses fragments, parfaitement transparents, avaient l'apparence de feuillets contournés; à l'analyse, il nous a donné les chiffres suivants : carbone, 99,90; hydrogène, 0,031 ; cendres, 0,017.

Carbone des extrémités d'électrode. — L'extrémité des électrodes est transformée en un graphite compact, tendre, sans trace de cristallisation, prenant un ton gris sous le moindre frottement, et fournissant, à la troisième attaque avec l'acide concentré, un oxyde graphitique jaune.

Carbone recueilli sur le tube chaud froid. — Amas de cristaux noirs, brillants donnant, à la troisième attaque, un oxyde graphitique jaune cristallisé, qui se présente sous forme de lames contournées et d'hexagones.

Charbon de sucre. — Le charbon de sucre, purifié au chlore et

placé dans un creuset fermé, a été chauffé, pendant dix minutes, sous l'action d'un arc de 350 ampères et 70 volts. L'aspect du charbon est sensiblement le même qu'avant l'expérience ; sa couleur cependant est devenue plus grise. Aucun fragment ne possède l'aspect cristallin, quel que soit le grossissement employé. Il laisse une trace grise sur le papier et, lorsqu'on l'écrase, il prend nettement le ton du graphite. A la troisième attaque par le mélange oxydant, il est transformé en oxyde graphitique jaune pâle qui présente quelques hexagones très réguliers. Ce graphite brûle dans l'oxygène à la température de 660°. Sa densité est de 1,19. Il donne à l'analyse : carbone, 99,87; hydrogène, 0,032, et cendres, 0,110.

Charbon de bois. — Le charbon de bois, préalablement purifié, a été chauffé dans un creuset muni de son couvercle. La chauffe a duré environ dix minutes, avec une marche régulière, pendant cinq minutes, de 2,200 ampères et 60 volts. L'expérience a dû cesser par suite de projections de chaux fondue tout autour du four.

Ce charbon de bois a conservé son aspect primitif, mais, sous l'action du plus léger frottement, il prend une couleur grise et devient brillant. Au microscope, les fibres du bois, bien que légèrement altérées, ont à peu près conservé leur forme. Ce graphite est difficilement attaquable par le mélange oxydant, et il fournit un oxyde graphitique d'un jaune très pâle formé, le plus souvent, d'un amas de petits rectangles allongés ou de masses possédant encore une texture fibreuse.

II. — *Cristallisation du carbone sous l'action d'un dissolvant métallique.*

Cette cristallisation peut se produire par deux méthodes différentes, soit que l'on déplace le carbone combiné au métal fondu par un autre corps simple, soit que l'on utilise la différence de solubilité du carbone dans le métal liquide à haute et basse température. Nous ne nous occuperons aujourd'hui que de ce second procédé.

D'une façon générale, pour obtenir les graphites des métaux réfractaires, on préparait d'abord le carbure du métal; puis, dans une nouvelle opération, on saturait ce composé de carbone au moyen du four électrique. Le culot ainsi obtenu était attaqué au rouge par un courant de chlore pur et sec. Le résidu formé par un mélange de charbon amorphe et de graphite était attaqué par

l'acide nitrique fumant, qui détruit la première variété de carbone. Le graphite restant était traité par l'acide fluorhydrique à l'ébullition, puis par l'acide sulfurique chaud, enfin lavé et séché.

Aluminium. — Lorsque l'on chauffe l'aluminium pendant cinq à six minutes au four électrique (350 ampères et 70 volts), en présence de charbon de sucre, ou même simplement dans un creuset en charbon, le métal se carbure, et, par refroidissement, on obtient un culot présentant une cassure cristalline jaune et renfermant le carbure d'aluminium C^3Al^4. Si l'on chauffe dix à douze minutes, le carbure d'aluminium se volatilise en partie, et il reste une substance grise, cassante, poreuse, hérissée de cristaux de graphite. Ce dernier composé est isolé par l'acide chlorhydrique, puis purifié par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique. Finalement, il se présente en groupements de petits cristaux très brillants, présentant parfois quelques filaments noirs. Sa densité est de 2,11. Dès la première attaque par le mélange oxydant, ce graphite se gonfle et, dès la deuxième, les plus petits fragments sont complètement transformés en oxyde graphitique. L'acide concentré fournit, à la première attaque, un oxyde vert clair qui devient jaune à la seconde.

Manganèse. — Le manganèse préparé au four à vent ne renferme, comme M. Berthelot l'a indiqué, que du carbone amorphe ; mais lorsque l'on prend ce carbure de manganèse et qu'on le chauffe pendant quinze minutes en présence d'un excès de carbone sous l'action d'un arc de 350 ampères et 50 volts, le culot métallique qui reste renferme des cristaux de graphite et en est recouvert (1). Ce graphite est en lames brillantes assez grandes, présentant de beaux hexagones réguliers. Traité par le mélange oxydant, il fournit, à la troisième attaque, une transformation complète en oxyde graphitique jaune bien cristallisé.

Nickel. — Le nickel chauffé au four électrique donne un graphite qui, par l'aspect et la forme, rappelle celui de la fonte grise, mais ses cristaux sont beaucoup plus nets. Ils se transforment facilement, dès la deuxième attaque, en oxyde graphitique.

Chrome. — Les carbures de chrome, que nous avons déjà décrits dans une Note présentée à l'Académie des sciences, dissolvent avec facilité du carbone et, par refroidissement, ils laissent

(1) Cette expérience semble être en contradiction avec la démonstration que j'ai donnée précédemment de la facile volatilisation du manganèse au four électrique. Cela tient à ce que le manganèse métallique est beaucoup plus volatil que le manganèse carburé. Ce dernier corps cependant finit aussi par disparaître sous l'action calorifique continue de l'arc électrique.

un culot métallique qui, par traitement par les acides, fournit des cristaux beaucoup plus petits que ceux du manganèse. Ces cristaux sont irréguliers, moins brillants, et ils s'attaquent déjà plus difficilement que les graphites du fer (1) et du manganèse, ce qui tient au point de fusion élevé du chrome. Par le mélange oxydant, la transformation ne commence nettement qu'à la troisième attaque. Il se fait un oxyde graphitique, volumineux, jaune pâle, se présentant en masse irrégulière.

Tungstène. — Le point de fusion du tungstène est plus élevé que celui du chrome ; son graphite se présente en petits cristaux noirs brillants et d'une forme régulière, ne commençant à se transformer en oxyde graphitique qu'à la troisième attaque.

Molybdène. — Le graphite du molybdène se présente en amas de petits cristaux noirs brillants. Parfois ces cristaux forment un véritable feutrage ou sont réunis en masses arrondies. Ils s'attaquent plus difficilement par le mélange oxydant que les précédents. L'oxyde graphitique est de couleur jaune et de forme plus ou moins régulière.

Uranium. — Amas de petits cristaux noirs et brillants qui ne commencent à s'attaquer avec difficulté par le mélange oxydant qu'à la troisième attaque. Le graphite de l'uranium fournit un oxyde graphitique jaune de forme irrégulière.

Zirconium. — Le graphite de ce métal se présente en un feutrage de petites masses tourmentées, présentant des surfaces perforées, entourées le plus souvent de filaments plus ou moins longs. Attaque lente et difficile par le mélange oxydant ; oxyde graphitique jaune.

Vanadium. — De tous les métaux réfractaires que j'ai pu préparer jusqu'ici au four électrique, le vanadium est le plus infusible. Son graphite est rarement cristallisé ; il se présente surtout en fragments irréguliers, très fins, perforés ou légèrement échancrés et présentant parfois des extrémités arrondies.

A la troisième et à la quatrième attaque du mélange oxydant, c'est à peine si quelques fragments commencent à se transformer en oxyde graphitique. En continuant l'action du chlorate et de l'acide, on obtient un oxyde graphitique jaune ayant conservé la forme des fragments primitifs.

Conclusions. — Quelle que soit la variété de carbone mise en expérience, une élévation de température suffisante l'amène tou-

(1) Nous décrirons les graphites fournis par le fer dans différentes conditions de température dans une prochaine note.

jours à l'état de graphite. Ce graphite peut être amorphe ou cristallisé. Sa densité varie entre 2,10 et 2,25. Sa température de combustion dans l'oxygène est voisine de 660°.

Il existe plusieurs variétés de graphite, comme il existe plusieurs variétés de carbone amorphe ou de diamant.

La stabilité du graphite s'élève suivant la température à laquelle il a été porté.

Ce fait est mis nettement en évidence par la résistance plus ou moins grande que présente le graphite pour se transformer en oxyde graphitique. Du reste, au fur et à mesure que s'élève le point de fusion du métal dans lequel le graphite s'est formé, sa difficulté d'oxydation augmente avec netteté. C'est ainsi que, par une élévation de température, on peut transformer un graphite facilement attaquable, comme celui de Ceylan, en un graphite beaucoup plus résistant.

N° 142. — Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion; par M. Henri MOISSAN.

L'étude de la solubilité du carbone dans différents métaux ou dans un même métal, à des températures de plus en plus élevées, nous a amené à rechercher quelle pouvait être l'action du bore et du silicium sur un carbure de fer défini maintenu à l'état liquide.

L'action du bore sur le fer n'a pas encore été étudiée (1), ou du moins, dans les quelques essais tentés sur ce sujet, le bore n'a pu être caractérisé, après l'expérience, dans le métal soumis à son action. Pour ce qui touche l'action du silicium, aucune expérience n'a été conduite d'une façon méthodique. On sait depuis longtemps en sidérurgie que les fontes sont d'autant plus pauvres en carbone qu'elles sont riches en silicium; mais l'action du silicium sur la fonte de fer n'a pas encore été étudiée avec précision.

La fonte en fusion est un liquide dans lequel, comme nous allons le démontrer, les réactions sont parfois aussi nettes que dans les solutions aqueuses, maniées dans nos laboratoires à la température ordinaire. La complexité de certaines fontes, qui peuvent renfermer comme impuretés un grand nombre de composés, rend seule les réactions plus compliquées.

Action du bore sur la fonte grise. — Nous sommes partis d'une

(1) Cela tient surtout à ce que l'on ne connaissait pas jusqu'ici le moyen de préparer le bore pur. Nous avons indiqué cette préparation en 1892 (*C. R.*, t. 114, p. 392).

fonte grise de Saint-Chamond qui renfermait 3,18 de carbone total et 0,5 de scories (1).

10 grammes de cette fonte ont été placés dans une nacelle de porcelaine brasquée avec 2gr,5 de bore. Le tout a été fortement chauffé au four à réverbère dans un tube de porcelaine rempli d'hydrogène sec. Après l'expérience, on a trouvé, dans la nacelle, un culot bien fondu recouvert d'un feutrage noir entièrement formé de graphite. Le métal avait une teinte jaunâtre et présentait à la surface quelques longs prismes nettement cristallisés. Il renfermait, d'après l'analyse, 8 à 9 0/0 de bore. C'était une fonte borée mélangée de borure de fer en partie cristallisé.

Cette fonte borée ne renfermait plus que 0,27 0/0 de carbone et ne donnait plus de scories par la combustion du résidu dans l'oxygène. Le bore forme donc facilement des combinaisons avec les impuretés de la fonte et les entraîne dans les scories. Il joue vis-à-vis de l'oxyde de fer qui se trouve en solution dans le métal, un rôle analogue à celui que MM. Troost et Hautefeuille ont assigné au manganèse (2).

Nous pouvons donc conclure de cette réaction que le bore a chassé le carbone dans la proportion de 1 à 10 et a éliminé en même temps les matières qui constituaient les scories.

Cette expérience a été renouvelée quatre fois sur un autre échantillon de fonte grise de Saint-Chamond renfermant 3,24 de carbone et 0,418 de scories. On a obtenu après l'action du bore les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone............	0.36	0.28	0.17	0.14
Scories..............	0.02	0.00	0.03	0.01

Nous avons substitué à la fonte grise, une fonte blanche d'affinage provenant du haut-fourneau de Saint-Louis, à Marseille. Cette fonte contenait 3,85 de carbone et 0,36 de scories. Après l'action du bore, elle ne renfermait plus que 0,24 de carbone et 0,06 de scories.

Nous avons tenu à varier la forme même de l'expérience et à ne pas faire agir sur la fonte liquide un grand excès de bore. On a fondu à la forge 500 grammes de fonte grise de Saint-Chamond et, lorsque cette fonte a été parfaitement liquide, on y a ajouté

(1) Dans l'analyse des fontes, on sépare par le chlore ou par le bichlorure de mercure le mélange des différentes variétés de carbone. Ce résidu est brûlé dans l'oxygène et l'on donne le nom de *scories* aux cendres qu'il fournit.

(2) Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, t. 9).

50 grammes d'une fonte borée à 10 0/0 de bore. Après agitation, le creuset a été fermé et l'on a terminé la chauffe. Au moment où le culot de fonte de bore a été ajouté à la fonte grise en fusion, il est resté quelque temps sur le bain liquide et ne s'est dissous que par l'agitation.

Après refroidissement, le culot obtenu, d'apparence lamelleuse, présentant une grande dureté, ne s'attaquait pas au burin et avait l'aspect d'une fonte blanche.

Sous l'action du bore, la teneur en carbone de cette fonte était descendue de 3,75 à 2,83. Le bore avait donc déplacé du carbone dont on a, d'ailleurs, retrouvé une partie sous forme de graphite entre le culot métallique et le creuset.

Déplacement du carbone par le silicium. — Nous avons répété la même expérience en chauffant quelques fragments de fonte grise dans une nacelle brasquée avec de la poudre de silicium cristallisé. Le silicium, dans ces conditions, chasse aussi le carbone que l'on retrouve sous forme de graphite au-dessus du métal. Mais, comme nous le faisions remarquer au début de ce travail, une fonte blanche ou grise préparée au haut-fourneau est une combison assez complexe.

Nous avons tenu à reprendre l'expérience dans des conditions plus simples.

On a préparé tout d'abord, au four électrique, une fonte riche en carbone, au moyen de fer doux et de charbon de sucre. Puis, sur ce bain liquide, on a projeté quelques globules de plusieurs grammes de silicium fondu. Après refroidissement, le culot, lisse à sa surface supérieure, avait l'aspect d'une fonte siliciée à cassure blanche et brillante. Cette fonte ne renfermait que très peu de carbone combiné et pas de graphite. Mais au milieu du culot se présentait une grande cavité qui le séparait presque en deux parties. Cette cavité était remplie d'une quantité notable de graphite brillant et très bien cristallisé.

Conclusions. — En résumé, le bore et le silicium déplacent nettement le carbone dans une fonte ou dans un carbure de fer en fusion (1). Ces corps, lorsqu'ils sont mainteus à une température suffisante, se conduisent exactement comme les solutions aqueuses de certains composés, dans lesquelles nous précipitons ou nous déplaçons tel ou tel corps en solution ou en combinaison.

Si le déplacement de carbone n'est pas absolument complet, cela

(1) La température à laquelle toutes ces expériences ont été faites n'était pas assez élevée pour que des quantités notables de siliciure ou de borure de carbone puissent se produire.

tient à ce qu'il se forme un équilibre entre le siliciure et le carbure de fer, équilibre dont les conditions varieront avec la température et avec les impuretés renfermées dans le bain. C'est le cas général des fontes blanches ou grises.

N° 143. — Étude des graphites du fer; par **M. Henri MOISSAN**.

Nous avons démontré qu'un grand nombre de métaux tels que l'aluminium, le platine, le chrome, l'uranium, le vanadium, etc., pouvaient dissoudre du carbone lorsque la température était suffisamment élevée, et l'abandonner ensuite à l'état de graphite.

Nous avons étudié précédemment les graphites obtenus soit par la simple élévation de température d'une variété quelconque de carbone, soit par la dissolution du charbon dans des métaux très difficilement fusibles. Nous avons pensé qu'il était utile de joindre à ces premières recherches l'étude des différentes variétés de graphite produites par un même métal, dans des conditions différentes de température et de pression. A ce point de vue, le métal le plus important par ses applications étant le fer, c'est à lui que nous nous sommes adressé.

Graphite de la fonte de fer. — Le point de fusion de la fonte grise étant voisin de 1150°, le graphite que nous avons étudié et qui provient d'une fonte grise de Saint-Chamond a donc été formé aux environs de cette température. Le mélange de carbone amorphe et de graphite provenant de cette fonte attaquée par le chlore au rouge sombre a été traité plusieurs fois par l'acide azotique fumant, puis par l'acide fluorhydrique. Le graphite restant après lavage et dessiccation possède les propriétés suivantes : sa densité est de 2,17; il brûle dans l'oxygène à une température de 670°; il se présente en très petits cristaux groupés, possédant des pointements hexagonaux très nets et des masses irrégulières brillantes à cassures bien vives. Sa couleur tire un peu sur le gris. Traité par le mélange d'acide azotique monohydraté et de chlorate de potassium, il donne, dès la deuxième attaque et complètement à la troisième, un oxyde graphitique vert assez bien cristallisé. Si l'on emploie, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, l'acide azotique concentré et si l'on évite avec soin l'humidité, il se forme à la première attaque un oxyde graphitique vert clair, qui devient jaune à la deuxième.

Dans une autre série d'expériences, nous avons isolé le carbone, en attaquant la même fonte par un mélange d'acide chlorhydrique additionné d'une petite quantité d'acide azotique. Ce dernier corps

servait à amener le fer à l'état de chlorure ferrique très soluble dans les acides étendus. Ce traitement détruit la majeure partie du carbone amorphe. Le résidu lavé et séché est traité à plusieurs reprises par l'acide azotique fumant. Le graphite obtenu, pour le débarrasser des matières minérales qu'il renferme encore, est traité d'abord par l'acide fluorhydrique puis par l'acide sulfurique bouillant. Dans ces conditions, il reste un composé qui présente bien l'aspect du graphite, mais qui ne renferme plus que 80 à 85 0/0 de carbone, 1,30 de cendres et 0,15 d'hydrogène. La teneur en hydrogène a varié de 0,15 à 0,80 0/0 (1). Comme ce graphite a été porté au rouge sombre au moment même du dosage, tout me porte à croire qu'il s'est formé, pendant les attaques par les acides, un corps complexe contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et même de l'azote, corps assez stable pour résister à la température de 400°.

Il nous semble important de tenir compte de la formation de ces composés dans l'étude des graphites des métaux. Ils paraissent formés par hydrogénation, puis par oxydation du carbure de fer. Ils viennent s'ajouter à ceux obtenus par M. Eggertz dans l'action de l'eau iodée sur la fonte et par MM. Schützenberger et Bourgeois en traitant une fonte blanche par une solution de sulfate de cuivre (2).

Graphite de la fonte fortement chauffée. — Nous avons placé du fer doux de très bonne qualité dans un creuset de charbon en présence d'un excès de charbon de sucre. Le tout a été soumis dans le four électrique à l'action d'un arc de 2000 ampères et de 60 volts. L'expérience a duré dix minutes. Dans ces conditions, le fer dissout des quantités de carbone assez grandes, perd sa liquidité et prend l'état pâteux. Nous avons reconnu, avec étonnement, qu'à cette température élevée le creuset pouvait être retourné sans que le métal s'écoulât. En laissant refroidir la masse à l'abri de l'air, on trouve au fond du creuset une fonte cassante recouverte de très beaux cristaux de graphite pouvant atteindre plusieurs millimètres de diamètre. On rencontre à la surface du métal quelques fragments qui ne contiennent plus que très peu de fer et qui sont formés par un amas de cristaux de graphite. A cette haute température, une portion du métal a même été volatilisée.

(1) Ce graphite renfermait de l'azote que la chaux sodée transformait en ammoniaque et qui apparaissait sous forme de vapeurs rutilantes dans la combustion par l'oyygène.

(2) SCHÜTZENBERGER et BOURGEOIS, Recherches sur le carbone de la fonte blanche (*C. R.*, t. 80, p. 911).

N° 141. — Étude des différentes variétés de graphite ; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons démontré dans un travail précédent que, par une élévation de température suffisante et à la pression ordinaire, le diamant et le carbone amorphe étaient toujours amenés à l'état de graphite.

Le graphite est donc, à haute température et sans pression, la forme stable du carbone. Nous résumerons aujourd'hui les principales recherches que nous avons entreprises sur cette variété de carbone.

Je rappellerai d'abord que ce qui caractérise la variété graphite est, d'après M. Berthelot, sa transformation rapide en oxyde graphitique sous l'action de certains mélanges oxydants et, en particulier, du chlorate de potassium et de l'acide nitrique.

Cette curieuse réaction, découverte par Brodie, permet de transformer le graphite en un composé presque toujours cristallin, qui a la propriété de déflagrer par la chaleur en augmentant beaucoup de volume et en laissant un résidu noir d'oxyde pyrographitique. M. Berthelot a décrit avec soin les conditions de cette oxydation et l'a appliquée à l'étude des graphites autrefois connus. J'ai étendu cette recherche aux nombreux échantillons de graphite que j'ai pu obtenir dans les expériences faites au four électrique (1).

J'ai joint à cette première étude la détermination des températures de combustion dans l'oxygène et des densités de plusieurs

(1) Lorsque l'on emploie l'acide azotique fumant et le chlorate de potassium, en suivant exactement les conditions indiquées par M. Berthelot, la couleur de l'oxyde graphitique peut varier du vert ou du marron foncé au jaune, et l'oxydation complète demande parfois six à huit attaques successives. Il n'en est plus de même lorsque l'on emploie de l'acide azotique préparé au moyen d'azotate de potassium récemment fondu et l'acide sulfurique bouilli employé en grand excès.

Dans ces conditions, en ajoutant à l'acide azotique concentré le graphite sec, puis le chlorate de potassium bien sec par petites quantités, l'oxydation se produit beaucoup plus rapidement et, pour les graphites naturels, elle commence à apparaître dès la fin de la première attaque. On doit employer en chlorate de potassium 20 à 30 fois le poids du graphite à transformer. L'attaque doit durer douze heures, et se terminer à la température de 60°.

Il faut avoir grand soin de ne jamais porter tout d'abord ce mélange de chlorate de potassium, d'acide azotique et de carbone à une température de 60°, sous peine d'avoir des explosions souvent assez violentes.

A la fin de ces oxydations, l'oxyde graphitique obtenu en cristaux plus ou moins nets possède toujours le même aspect gras et la même couleur jaune. Dans quelques cas, on obtient un oxyde graphitique presque incolore.

variétés de graphite. La recherche de la densité présente dans ce cas des difficultés très grandes. Il m'a été impossible de priver certains échantillons des gaz qu'ils semblaient retenir mécaniquement; aussi les densités ne nous ont pas présenté un accroissement aussi régulier que les vitesses d'oxydation.

Les graphites que nous avons étudiés ont été préparés par deux procédés différents :

1° Action d'une haute température sur le carbone ;

2° Cristallisation du carbone sous l'action d'un dissolvant métallique.

I. — *Graphites obtenus par l'action d'une haute température.*

Diamant. — Jacquelain a déjà donné les propriétés du graphite provenant du diamant chauffé dans l'arc; nous ajouterons à ces observations que ce graphite affecte une forme cristalline irrégulière. Les cristaux enchevêtrés sont trapus, d'un noir brillant et présentent quelques rares facettes planes. Lorsque l'expérience a été faite avec un courant de 350 ampères et 70 volts, l'attaque par l'acide azotique monohydraté ordinaire et le chlorate de potassium est assez rapide. Après trois attaques, la transformation est complète et il se produit un oxyde graphitique de couleur jaune. A la combustion, ce graphite nous a donné pour 100, 99,88 de carbone et 0,016 de cendres.

Carbone sublimé. — Le carbone sublimé recueilli sur l'électrode positive de l'arc, carbone sublimé dont j'ai déjà parlé dans un travail précédent, n'a été complètement transformé en employant l'acide azotique fumant ordinaire, qu'à la quatrième attaque. L'oxyde graphitique, d'abord verdâtre, est devenu finalement jaune. Ses fragments, parfaitement transparents, avaient l'apparence de feuillets contournés; à l'analyse, il nous a donné les chiffres suivants : carbone, 99,90; hydrogène, 0,031 ; cendres, 0,017.

Carbone des extrémités d'électrode. — L'extrémité des électrodes est transformée en un graphite compact, tendre, sans trace de cristallisation, prenant un ton gris sous le moindre frottement, et fournissant, à la troisième attaque avec l'acide concentré, un oxyde graphitique jaune.

Carbone recueilli sur le tube chaud froid. — Amas de cristaux noirs, brillants donnant, à la troisième attaque, un oxyde graphitique jaune cristallisé, qui se présente sous forme de lames contournées et d'hexagones.

Charbon de sucre. — Le charbon de sucre, purifié au chlore et

placé dans un creuset fermé, a été chauffé, pendant dix minutes, sous l'action d'un arc de 350 ampères et 70 volts. L'aspect du charbon est sensiblement le même qu'avant l'expérience ; sa couleur cependant est devenue plus grise. Aucun fragment ne possède l'aspect cristallin, quel que soit le grossissement employé. Il laisse une trace grise sur le papier et, lorsqu'on l'écrase, il prend nettement le ton du graphite. A la troisième attaque par le mélange oxydant, il est transformé en oxyde graphitique jaune pâle qui présente quelques hexagones très réguliers. Ce graphite brûle dans l'oxygène à la température de 660°. Sa densité est de 1,19. Il donne à l'analyse : carbone, 99,87 ; hydrogène, 0,032, et cendres, 0,110.

Charbon de bois. — Le charbon de bois, préalablement purifié, a été chauffé dans un creuset muni de son couvercle. La chauffe a duré environ dix minutes, avec une marche régulière, pendant cinq minutes, de 2,200 ampères et 60 volts. L'expérience a dû cesser par suite de projections de chaux fondue tout autour du four.

Ce charbon de bois a conservé son aspect primitif, mais, sous l'action du plus léger frottement, il prend une couleur grise et devient brillant. Au microscope, les fibres du bois, bien que légèrement altérées, ont à peu près conservé leur forme. Ce graphite est difficilement attaquable par le mélange oxydant, et il fournit un oxyde graphitique d'un jaune très pâle formé, le plus souvent, d'un amas de petits rectangles allongés ou de masses possédant encore une texture fibreuse.

II. — *Cristallisation du carbone sous l'action d'un dissolvant métallique.*

Cette cristallisation peut se produire par deux méthodes différentes, soit que l'on déplace le carbone combiné au métal fondu par un autre corps simple, soit que l'on utilise la différence de solubilité du carbone dans le métal liquide à haute et basse température. Nous ne nous occuperons aujourd'hui que de ce second procédé.

D'une façon générale, pour obtenir les graphites des métaux réfractaires, on préparait d'abord le carbure du métal ; puis, dans une nouvelle opération, on saturait ce composé de carbone au moyen du four électrique. Le culot ainsi obtenu était attaqué au rouge par un courant de chlore pur et sec. Le résidu formé par un mélange de charbon amorphe et de graphite était attaqué par

l'acide nitrique fumant, qui détruit la première variété de carbone. Le graphite restant était traité par l'acide fluorhydrique à l'ébullition, puis par l'acide sulfurique chaud, enfin lavé et séché.

Aluminium. — Lorsque l'on chauffe l'aluminium pendant cinq à six minutes au four électrique (350 ampères et 70 volts), en présence de charbon de sucre, ou même simplement dans un creuset en charbon, le métal se carbure, et, par refroidissement, on obtient un culot présentant une cassure cristalline jaune et renfermant le carbure d'aluminium C^3Al^4. Si l'on chauffe dix à douze minutes, le carbure d'aluminium se volatilise en partie, et il reste une substance grise, cassante, poreuse, hérissée de cristaux de graphite. Ce dernier composé est isolé par l'acide chlorhydrique, puis purifié par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique. Finalement, il se présente en groupements de petits cristaux très brillants, présentant parfois quelques filaments noirs. Sa densité est de 2,11. Dès la première attaque par le mélange oxydant, ce graphite se gonfle et, dès la deuxième, les plus petits fragments sont complètement transformés en oxyde graphitique. L'acide concentré fournit, à la première attaque, un oxyde vert clair qui devient jaune à la seconde.

Manganèse. — Le manganèse préparé au four à vent ne renferme, comme M. Berthelot l'a indiqué, que du carbone amorphe ; mais lorsque l'on prend ce carbure de manganèse et qu'on le chauffe pendant quinze minutes en présence d'un excès de carbone sous l'action d'un arc de 350 ampères et 50 volts, le culot métallique qui reste renferme des cristaux de graphite et en est recouvert (1). Ce graphite est en lames brillantes assez grandes, présentant de beaux hexagones réguliers. Traité par le mélange oxydant, il fournit, à la troisième attaque, une transformation complète en oxyde graphitique jaune bien cristallisé.

Nickel. — Le nickel chauffé au four électrique donne un graphite qui, par l'aspect et la forme, rappelle celui de la fonte grise, mais ses cristaux sont beaucoup plus nets. Ils se transforment facilement, dès la deuxième attaque, en oxyde graphitique.

Chrome. — Les carbures de chrome, que nous avons déjà décrits dans une Note présentée à l'Académie des sciences, dissolvent avec facilité du carbone et, par refroidissement, ils laissent

(1) Cette expérience semble être en contradiction avec la démonstration que j'ai donnée précédemment de la facile volatilisation du manganèse au four électrique. Cela tient à ce que le manganèse métallique est beaucoup plus volatil que le manganèse carburé. Ce dernier corps cependant finit aussi par disparaître sous l'action calorifique continue de l'arc électrique.

un culot métallique qui, par traitement par les acides, fournit des cristaux beaucoup plus petits que ceux du manganèse. Ces cristaux sont irréguliers, moins brillants, et ils s'attaquent déjà plus difficilement que les graphites du fer (1) et du manganèse, ce qui tient au point de fusion élevé du chrome. Par le mélange oxydant, la transformation ne commence nettement qu'à la troisième attaque. Il se fait un oxyde graphitique, volumineux, jaune pâle, se présentant en masse irrégulière.

Tungstène. — Le point de fusion du tungstène est plus élevé que celui du chrome ; son graphite se présente en petits cristaux noirs brillants et d'une forme régulière, ne commençant à se transformer en oxyde graphitique qu'à la troisième attaque.

Molybdène. — Le graphite du molybdène se présente en amas de petits cristaux noirs brillants. Parfois ces cristaux forment un véritable feutrage ou sont réunis en masses arrondies. Ils s'attaquent plus difficilement par le mélange oxydant que les précédents. L'oxyde graphitique est de couleur jaune et de forme plus ou moins régulière.

Uranium. — Amas de petits cristaux noirs et brillants qui ne commencent à s'attaquer avec difficulté par le mélange oxydant qu'à la troisième attaque. Le graphite de l'uranium fournit un oxyde graphitique jaune de forme irrégulière.

Zirconium. — Le graphite de ce métal se présente en un feutrage de petites masses tourmentées, présentant des surfaces perforées, entourées le plus souvent de filaments plus ou moins longs. Attaque lente et difficile par le mélange oxydant ; oxyde graphitique jaune.

Vanadium. — De tous les métaux réfractaires que j'ai pu préparer jusqu'ici au four électrique, le vanadium est le plus infusible. Son graphite est rarement cristallisé ; il se présente surtout en fragments irréguliers, très fins, perforés ou légèrement échancrés et présentant parfois des extrémités arrondies.

A la troisième et à la quatrième attaque du mélange oxydant, c'est à peine si quelques fragments commencent à se transformer en oxyde graphitique. En continuant l'action du chlorate et de l'acide, on obtient un oxyde graphitique jaune ayant conservé la forme des fragments primitifs.

Conclusions. — Quelle que soit la variété de carbone mise en expérience, une élévation de température suffisante l'amène tou-

(1) Nous décrirons les graphites fournis par le fer dans différentes conditions de température dans une prochaine note.

jours à l'état de graphite. Ce graphite peut être amorphe ou cristallisé. Sa densité varie entre 2,10 et 2,25. Sa température de combustion dans l'oxygène est voisine de 660°.

Il existe plusieurs variétés de graphite, comme il existe plusieurs variétés de carbone amorphe ou de diamant.

La stabilité du graphite s'élève suivant la température à laquelle il a été porté.

Ce fait est mis nettement en évidence par la résistance plus ou moins grande que présente le graphite pour se transformer en oxyde graphitique. Du reste, au fur et à mesure que s'élève le point de fusion du métal dans lequel le graphite s'est formé, sa difficulté d'oxydation augmente avec netteté. C'est ainsi que, par une élévation de température, on peut transformer un graphite facilement attaquable, comme celui de Ceylan, en un graphite beaucoup plus résistant.

N° 142. — Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion; par M. Henri MOISSAN.

L'étude de la solubilité du carbone dans différents métaux ou dans un même métal, à des températures de plus en plus élevées, nous a amené à rechercher quelle pouvait être l'action du bore et du silicium sur un carbure de fer défini maintenu à l'état liquide.

L'action du bore sur le fer n'a pas encore été étudiée (1), ou du moins, dans les quelques essais tentés sur ce sujet, le bore n'a pu être caractérisé, après l'expérience, dans le métal soumis à son action. Pour ce qui touche l'action du silicium, aucune expérience n'a été conduite d'une façon méthodique. On sait depuis longtemps en sidérurgie que les fontes sont d'autant plus pauvres en carbone qu'elles sont riches en silicium; mais l'action du silicium sur la fonte de fer n'a pas encore été étudiée avec précision.

La fonte en fusion est un liquide dans lequel, comme nous allons le démontrer, les réactions sont parfois aussi nettes que dans les solutions aqueuses, maniées dans nos laboratoires à la température ordinaire. La complexité de certaines fontes, qui peuvent renfermer comme impuretés un grand nombre de composés, rend seule les réactions plus compliquées.

Action du bore sur la fonte grise. — Nous sommes partis d'une

(1) Cela tient surtout à ce que l'on ne connaissait pas jusqu'ici le moyen de préparer le bore pur. Nous avons indiqué cette préparation en 1892 (*C. R.*, t. 114, p. 392).

fonte grise de Saint-Chamond qui renfermait 3,18 de carbone total et 0,5 de scories (1).

10 grammes de cette fonte ont été placés dans une nacelle de porcelaine brasquée avec 2gr,5 de bore. Le tout a été fortement chauffé au four à réverbère dans un tube de porcelaine rempli d'hydrogène sec. Après l'expérience, on a trouvé, dans la nacelle, un culot bien fondu recouvert d'un feutrage noir entièrement formé de graphite. Le métal avait une teinte jaunâtre et présentait à la surface quelques longs prismes nettement cristallisés. Il renfermait, d'après l'analyse, 8 à 9 0/0 de bore. C'était une fonte borée mélangée de borure de fer en partie cristallisé.

Cette fonte borée ne renfermait plus que 0,27 0/0 de carbone et ne donnait plus de scories par la combustion du résidu dans l'oxygène. Le bore forme donc facilement des combinaisons avec les impuretés de la fonte et les entraîne dans les scories. Il joue vis-à-vis de l'oxyde de fer qui se trouve en solution dans le métal, un rôle analogue à celui que MM. Troost et Hautefeuille ont assigné au manganèse (2).

Nous pouvons donc conclure de cette réaction que le bore a chassé le carbone dans la proportion de 1 à 10 et a éliminé en même temps les matières qui constituaient les scories.

Cette expérience a été renouvelée quatre fois sur un autre échantillon de fonte grise de Saint-Chamond renfermant 3,24 de carbone et 0,418 de scories. On a obtenu après l'action du bore les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone............	0.36	0.28	0.17	0.14
Scories.............	0.02	0.00	0.03	0.01

Nous avons substitué à la fonte grise, une fonte blanche d'affinage provenant du haut-fourneau de Saint-Louis, à Marseille. Cette fonte contenait 3,85 de carbone et 0,36 de scories. Après l'action du bore, elle ne renfermait plus que 0,24 de carbone et 0,06 de scories.

Nous avons tenu à varier la forme même de l'expérience et à ne pas faire agir sur la fonte liquide un grand excès de bore. On a fondu à la forge 500 grammes de fonte grise de Saint-Chamond et, lorsque cette fonte a été parfaitement liquide, on y a ajouté

(1) Dans l'analyse des fontes, on sépare par le chlore ou par le bichlorure de mercure le mélange des différentes variétés de carbone. Ce résidu est brûlé dans l'oxygène et l'on donne le nom de *scories* aux cendres qu'il fournit.

(2) Étude calorimétrique sur les carbures, les siliciures et les borures de fer et de manganèse (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, t. 9).

50 grammes d'une fonte borée à 10 0/0 de bore. Après agitation, le creuset a été fermé et l'on a terminé la chauffe. Au moment où le culot de fonte de bore a été ajouté à la fonte grise en fusion, il est resté quelque temps sur le bain liquide et ne s'est dissous que par l'agitation.

Après refroidissement, le culot obtenu, d'apparence lamelleuse, présentant une grande dureté, ne s'attaquait pas au burin et avait l'aspect d'une fonte blanche.

Sous l'action du bore, la teneur en carbone de cette fonte était descendue de 3,75 à 2,83. Le bore avait donc déplacé du carbone dont on a, d'ailleurs, retrouvé une partie sous forme de graphite entre le culot métallique et le creuset.

Déplacement du carbone par le silicium. — Nous avons répété la même expérience en chauffant quelques fragments de fonte grise dans une nacelle brasquée avec de la poudre de silicium cristallisé. Le silicium, dans ces conditions, chasse aussi le carbone que l'on retrouve sous forme de graphite au-dessus du métal. Mais, comme nous le faisions remarquer au début de ce travail, une fonte blanche ou grise préparée au haut-fourneau est une combison assez complexe.

Nous avons tenu à reprendre l'expérience dans des conditions plus simples.

On a préparé tout d'abord, au four électrique, une fonte riche en carbone, au moyen de fer doux et de charbon de sucre. Puis, sur ce bain liquide, on a projeté quelques globules de plusieurs grammes de silicium fondu. Après refroidissement, le culot, lisse à sa surface supérieure, avait l'aspect d'une fonte siliciée à cassure blanche et brillante. Cette fonte ne renfermait que très peu de carbone combiné et pas de graphite. Mais au milieu du culot se présentait une grande cavité qui le séparait presque en deux parties. Cette cavité était remplie d'une quantité notable de graphite brillant et très bien cristallisé.

Conclusions. — En résumé, le bore et le silicium déplacent nettement le carbone dans une fonte ou dans un carbure de fer en fusion (1). Ces corps, lorsqu'ils sont mainteus à une température suffisante, se conduisent exactement comme les solutions aqueuses de certains composés, dans lesquelles nous précipitons ou nous déplaçons tel ou tel corps en solution ou en combinaison.

Si le déplacement de carbone n'est pas absolument complet, cela

(1) La température à laquelle toutes ces expériences ont été faites n'était pas assez élevée pour que des quantités notables de siliciure ou de borure de carbone puissent se produire.

tient à ce qu'il se forme un équilibre entre le siliciure et le carbure de fer, équilibre dont les conditions varieront avec la température et avec les impuretés renfermées dans le bain. C'est le cas général des fontes blanches ou grises.

N° 143. — Étude des graphites du fer; par **M. Henri MOISSAN**.

Nous avons démontré qu'un grand nombre de métaux tels que l'aluminium, le platine, le chrome, l'uranium, le vanadium, etc., pouvaient dissoudre du carbone lorsque la température était suffisamment élevée, et l'abandonner ensuite à l'état de graphite.

Nous avons étudié précédemment les graphites obtenus soit par la simple élévation de température d'une variété quelconque de carbone, soit par la dissolution du charbon dans des métaux très difficilement fusibles. Nous avons pensé qu'il était utile de joindre à ces premières recherches l'étude des différentes variétés de graphite produites par un même métal, dans des conditions différentes de température et de pression. A ce point de vue, le métal le plus important par ses applications étant le fer, c'est à lui que nous nous sommes adressé.

Graphite de la fonte de fer. — Le point de fusion de la fonte grise étant voisin de 1150°, le graphite que nous avons étudié et qui provient d'une fonte grise de Saint-Chamond a donc été formé aux environs de cette température. Le mélange de carbone amorphe et de graphite provenant de cette fonte attaquée par le chlore au rouge sombre a été traité plusieurs fois par l'acide azotique fumant, puis par l'acide fluorhydrique. Le graphite restant après lavage et dessiccation possède les propriétés suivantes : sa densité est de 2,17; il brûle dans l'oxygène à une température de 670°; il se présente en très petits cristaux groupés, possédant des pointements hexagonaux très nets et des masses irrégulières brillantes à cassures bien vives. Sa couleur tire un peu sur le gris. Traité par le mélange d'acide azotique monohydraté et de chlorate de potassium, il donne, dès la deuxième attaque et complètement à la troisième, un oxyde graphitique vert assez bien cristallisé. Si l'on emploie, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, l'acide azotique concentré et si l'on évite avec soin l'humidité, il se forme à la première attaque un oxyde graphitique vert clair, qui devient jaune à la deuxième.

Dans une autre série d'expériences, nous avons isolé le carbone, en attaquant la même fonte par un mélange d'acide chlorhydrique additionné d'une petite quantité d'acide azotique. Ce dernier corps

servait à amener le fer à l'état de chlorure ferrique très soluble dans les acides étendus. Ce traitement détruit la majeure partie du carbone amorphe. Le résidu lavé et séché est traité à plusieurs reprises par l'acide azotique fumant. Le graphite obtenu, pour le débarrasser des matières minérales qu'il renferme encore, est traité d'abord par l'acide fluorhydrique puis par l'acide sulfurique bouillant. Dans ces conditions, il reste un composé qui présente bien l'aspect du graphite, mais qui ne renferme plus que 80 à 85 0/0 de carbone, 1,30 de cendres et 0,15 d'hydrogène. La teneur en hydrogène a varié de 0,15 à 0,80 0/0 (1). Comme ce graphite a été porté au rouge sombre au moment même du dosage, tout me porte à croire qu'il s'est formé, pendant les attaques par les acides, un corps complexe contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et même de l'azote, corps assez stable pour résister à la température de 400°.

Il nous semble important de tenir compte de la formation de ces composés dans l'étude des graphites des métaux. Ils paraissent formés par hydrogénation, puis par oxydation du carbure de fer. Ils viennent s'ajouter à ceux obtenus par M. Eggertz dans l'action de l'eau iodée sur la fonte et par MM. Schützenberger et Bourgeois en traitant une fonte blanche par une solution de sulfate de cuivre (2).

Graphite de la fonte fortement chauffée. — Nous avons placé du fer doux de très bonne qualité dans un creuset de charbon en présence d'un excès de charbon de sucre. Le tout a été soumis dans le four électrique à l'action d'un arc de 2000 ampères et de 60 volts. L'expérience a duré dix minutes. Dans ces conditions, le fer dissout des quantités de carbone assez grandes, perd sa liquidité et prend l'état pâteux. Nous avons reconnu, avec étonnement, qu'à cette température élevée le creuset pouvait être retourné sans que le métal s'écoulât. En laissant refroidir la masse à l'abri de l'air, on trouve au fond du creuset une fonte cassante recouverte de très beaux cristaux de graphite pouvant atteindre plusieurs millimètres de diamètre. On rencontre à la surface du métal quelques fragments qui ne contiennent plus que très peu de fer et qui sont formés par un amas de cristaux de graphite. A cette haute température, une portion du métal a même été volatilisée.

(1) Ce graphite renfermait de l'azote que la chaux sodée transformait en ammoniaque et qui apparaissait sous forme de vapeurs rutilantes dans la combustion par l'oyygène.

(2) Schützenberger et Bourgeois, Recherches sur le carbone de la fonte blanche (*C. R.*, t. 80, p. 911).

Le culot métallique a été attaqué par le chlore au rouge sombre et le résidu a été traité ensuite par l'acide azotique fumant pour détruire le carbone amorphe s'il en existait.

Ce graphite se présente surtout en cristaux volumineux, brillants, d'une belle couleur noire, souvent très réguliers. On rencontre aussi quelques amas de cristaux très petits formant une espèce de feutrage et qui paraissent résulter de la condensation de la vapeur de carbone. Ce graphite a une densité de 2,18, il brûle dans l'oxygène à une température voisine de 650° ; il renferme 99,15 de carbone et ne contient plus que 0,17 de cendres et 0,28 d'hydrogène. Il est donc beaucoup plus pur que le graphite de la fonte ordinaire et il ne paraît contenir qu'une très petite quantité de ces composés hydrogénés complexes qui se rencontrent toujours dans les graphites des fontes ordinaires traités par les acides étendus.

Ce graphite, ayant été porté à une température très élevée, va nous présenter, au contact du mélange oxydant, une stabilité très grande. La première et la deuxième attaque ne produisent aucun effet ; à la troisième seulement, il commence à se produire un oxyde graphitique incolore ou très légèrement teinté ayant l'apparence d'un verre enfumé. Cet oxyde graphitique se présente en hexagones réguliers. Avec l'acide concentré, il faut aller jusqu'à la quatrième attaque pour avoir une transformation complète en oxyde graphitique jaune.

Ces deux expériences nous démontrent donc nettement que la résistance du graphite du fer aux agents oxydants est fonction de la température à laquelle il a été porté.

Graphite de la fonte refroidie dans l'eau. — Pour faire intervenir la pression dans la préparation du graphite, nous avons employé l'artifice qui nous a servi à comprimer fortement le carbone dans le fer liquide ; nous avons brusquement refroidi nos culots de fonte en fusion dans l'eau froide.

Après un traitement au chlore, identique à celui que nous avons décrit précédemment, il est resté un graphite brillant, de belle couleur noire, et dont la forme était toute différente de celle des autres graphites. Il se présente en cristaux trapus dont les angles sont souvent émoussés et en masses irrégulières, dont la forme arrondie semble indiquer un commencement de pression. Sa densité est de 2,16 ; il brûle dans l'oxygène à 660° et il donne à l'analyse les chiffres suivants :

Cendres	1.29
Hydrogène	0.64

Traité par le mélange oxydant ordinaire, il ne commence à se transformer en oxyde graphitique qu'à la troisième attaque. Avec l'acide nitrique concentré, il faut quatre attaques pour arriver à l'oxyde graphitique jaune cristallisé.

Graphite produit par l'action du silicium sur la fonte. — Dans les expériences précédentes, on ne s'était adressé pour préparer le graphite qu'à la solubilité du carbone dans le fer. J'ai tenu à examiner le graphite produit par une réaction chimique et j'ai chassé pour cela le carbone combiné au fer dans une fonte par du silicium.

Le détail de cette préparation a été donné dans une Note précédente ayant pour titre : « Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion. »

Le graphite ainsi obtenu est d'une belle couleur noire et en cristaux souvent très réguliers. Sa densité est de 2,20. Il a donné à l'analyse : carbone, 98,82 ; cendres, 0,85 ; hydrogène, 0,20.

Il s'attaque avec facilité par le mélange oxydant et, dès la première attaque par l'acide azotique ordinaire, on voit le graphite s'entr'ouvrir et donner, sur les bords, quelques fragments d'oxyde graphitique. Dès la troisième attaque, la transformation est presque complète : l'oxyde graphitique jaune-verdâtre est doué d'un bel éclat, et ses cristaux ont conservé d'une façon remarquable l'aspect primitif du graphite.

Avec l'acide nitrique concentré, la transformation en oxyde graphitique jaune, cristallisé, est complète dès la troisième attaque.

Présence de l'hydrogène dans les différents graphites. — Tous les graphites que nous avons étudiés jusqu'ici renferment de l'hydrogène.

Cet hydrogène peut provenir, soit d'un phénomène physique : condensation du gaz hydrogène dans le graphite (1); soit d'un phénomène chimique : hydrogénation du carbure de fer ou de certaines variétés de carbone amorphe contenues dans la fonte.

Pour bien établir que cet hydrogène ne préexiste pas dans le graphite, nous avons fait l'expérience suivante. Un culot de fer saturé de carbone sous l'action d'un arc de 2,200 ampères et 60 volts est abandonné à lui-même à l'abri de l'air. Par le refroidissement le culot métallique se recouvre d'une notable quantité de graphite. Ce dernier corps est recueilli et, sans être séparé des petits frag-

(1) M. Cailletet a démontré depuis longtemps, par des expériences délicates (*C. R.*, t. 61, p. 850), que les fontes en fusion dissolvaient une notable quantité de gaz hydrogène.

ments ou petits globules de fonte qu'il peut contenir, sans être traité par aucun réactif, on en prend dans une nacelle une petite quantité que l'on chauffe dix heures dans le vide, à une température de 500°. Lorsque l'appareil est encore à 200°, on laisse rentrer de l'air sec, puis on pèse dans un tube rodé et finalement on place la nacelle, encore chaude, dans l'appareil à combustion venant de servir à une expérience à blanc. Dans ces conditions, la combustion de 0,076 de graphite dans l'oxygène ne donne qu'une augmentation de poids du tube à eau de 1 milligramme, ce qui ne correspondrait qu'à 0,014 d'hydrogène, quantité qui nous paraît être de l'ordre des erreurs d'expérience.

Conclusions. — Si l'on étudie les conditions de formation du graphite dans un même métal, le fer, en faisant varier la température et la pression, on obtient les résultats suivants :

1° A la pression ordinaire, le graphite est d'autant plus pur qu'il est formé à une température plus élevée ;

2° Ce graphite est d'autant plus stable en présence d'acide nitrique et de chlorate de potassium qu'il a été produit à plus haute température ;

3° Sous l'influence de la pression, les cristaux et les masses de graphite prennent l'aspect d'une matière fondue ;

4° La petite quantité d'hydrogène que renferment toujours les graphites diminue nettement à mesure que leur pureté augmente. Un graphite qui n'est traité par aucun réactif, et qui est chauffé au préalable dans le vide, ne fournit plus d'eau par sa combustion dans l'oxygène ;

5° Il se produit dans l'attaque de la fonte par les acides des composés hydrogénés et oxygénés qui résistent à la température du rouge sombre, et qui, comme le graphite, se détruisent par la combustion.

N° 144. — Préparation, au four électrique, de graphites foisonnants ; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons indiqué dans un précédent mémoire (1), une méthode de préparation du graphite foisonnant, en dissolvant le charbon dans du platine à la température d'ébullition de ce métal (2).

Dans l'ensemble de nos recherches sur les différentes variétés

(1) *Comptes rendus*, t. 119, p. 608.

(2) Ce graphite foisonnant n'avait pu être préparé jusqu'ici.

de graphites, nous avons obtenu ce résultat assez curieux, que tous les graphites obtenus par l'action seule d'une température très élevée, sur une variété quelconque de carbone (diamant, noir de fumée) ou par condensation de la vapeur de carbone, ne présentaient pas trace de foisonnement sous l'action de l'acide nitrique concentré. Au contraire, tous les graphites préparés à haute température, par solubilité du carbone dans un métal quelconque en fusion, étaient foisonnants.

Le zirconium, le vanadium, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le chrome fournissent des graphites foisonnants. Il en est de même de l'aluminium, qui ne se sature de carbone qu'à haute température. Et le phénomène du foisonnement sous l'action de l'acide azotique ne provient pas seulement de l'action du métal sur le carbone, mais surtout de la température à laquelle le graphite est produit.

En effet, une fonte grise de Saint-Chamond nous a donné, après attaque par le chlore et destruction du carbone amorphe par l'acide azotique, un graphite qui ne se gonflait nullement en présence de l'acide azotique par une légère élévation de température. La même fonte, chauffée fortement au four électrique, sous l'action d'un arc de 2,000 ampères et 50 volts, a fourni par refroidissement un graphite très foisonnant (1).

Je rappellerai que ce foisonnement se produit sous l'action de l'acide azotique monohydraté. On peut même sécher le graphite imbibé d'acide à l'étuve à 120° pendant toute une journée, et, aussitôt que la température s'élève, la masse se gonfle abondamment par la calcination.

Pour toutes ces variétés de graphite produites sous l'action d'une chaleur intense, la température de foisonnement n'est pas très élevée. Elle oscille entre 165 et 175°. On voit donc qu'il est inutile de porter ce graphite jusqu'au rouge sombre.

Nous avons enfermé dans un tube de verre une petite quantité de ce graphite foisonnant, préalablement additionné d'acide azotique, puis séché à l'étuve. Après avoir fait le vide dans le tube, on l'a fermé à la lampe. Le foisonnement se produit dans le vide à la température indiquée précédemment, et il se dégage un mélange gazeux contenant de l'acide carbonique, de l'azote et des vapeurs

(1) Dans l'étude que nous avons faite de la terre à diamants des puits du Cap, nous avons indiqué que cette brèche serpentineuse renfermait en plus grande quantité que le diamant un graphite cristallisé foisonnant. Les cendres de ce graphite étaient très ferrugineuses.

rutilantes, tandis que quelques gouttelettes d'acide azotique viennent se condenser sur les parois du tube.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer précédemment, ce foisonnement peut donc être attribué au dégagement brusque d'un certain volume de gaz dilaté par la chaleur.

Ces expériences établissent donc que les graphites foisonnants, préparés dans les laboratoires, peuvent être aussi nombreux que ceux qu'on rencontre dans la nature ; elles permettront sans doute d'expliquer la formation des graphites naturels foisonnants dont certains fournissent, comme on le sait, des cendres le plus souvent très riches en oxyde de fer. Ces graphites paraîtraient donc avoir été produits à une température assez élevée, sans grande pression, au sein de masses de fer qui sembleraient avoir disparu ensuite sous l'action de corps gazeux tels que l'acide chlorhydrique (1).

Le graphite est un corps qui résiste à la plupart des agents chimiques. Au rouge sombre, la vapeur d'eau et l'air n'ont aucune action sur lui. Il s'est donc trouvé séparé de sa gangue métallique, et il a formé des amas plus ou moins grands ou il a été disséminé dans les roches.

De toutes ces expériences, nous pouvons conclure, au point de vue chimique, qu'une élévation de température assez grande amène une variété quelconque de carbone à la forme de graphite foisonnant ou non foisonnant.

Certains composés, en particulier les corps iodés, peuvent déterminer cette transformation à plus basse température, comme M. Berthelot l'a démontré. Mais ce sont là des réactions comparables à celles de l'iode sur le phosphore ordinaire, qui permettent à une polymérisation de se produire un peu plus tôt sans modifier le sens général du phénomène.

Le graphite est la variété de carbone stable à haute température à la pression ordinaire; toutes nos recherches le démontrent surabondamment.

N° 145. — Sur le calcul du pouvoir calorifique des houilles d'après la règle de Dulong; par M. G. ARTH.

On est loin d'être d'accord sur la valeur pratique qu'il est possible de reconnaître à la règle de Dulong dont on fait encore fréquemment usage pour calculer le pouvoir calorifique des houilles.

(1) Cette formation d'un chlorure de fer facilement volatil pourrait être la cause de la dissémination du fer pendant les premières périodes géologiques.

Tout en reconnaissant que, théoriquement, les résultats ne peuvent être rigoureusement exacts, certains auteurs pensent cependant que les écarts existant entre les valeurs données par ce calcul et celles obtenues par les expériences calorimétriques directes sont suffisamment faibles pour permettre d'appliquer la méthode aux besoins de l'industrie; tel est par exemple l'avis de M. Bunte, (Schillings, *Journal für Gasbeleuchtung*, 1892, p. 150).

M. Scheurer-Kestner, au contraire, s'élève avec force contre ces conclusions. D'après lui, le calcul de Dulong expose à des erreurs considérables pouvant aller jusqu'à 6 0/0 de la valeur réelle. Il cite à l'appui de son opinion ses propres expériences et celles de MM. Schwackœffer, Fischer et Alexéieff. Les résultats seraient donc inadmissibles, même pour une détermination industrielle. (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. 7, p. 475 et suiv.)

Il ne saurait venir à l'idée de personne de préférer en principe l'emploi d'un calcul basé sur une hypothèse, lorsque, dans le même cas, on peut obtenir directement une valeur certaine par une expérience qui est elle-même plus facile et plus rapide que les opérations nécessaires pour établir les éléments du calcul susdit. Mais l'excellent procédé de la bombe calorimétrique nécessite une installation relativement coûteuse encore fort peu répandue; il y a donc encore aujourd'hui un intérêt réel à savoir si l'on peut accorder quelque confiance à un autre mode d'évaluation et trouver, ne fût-ce que d'une manière approchée, un pouvoir calorifique dans un laboratoire où l'on ne dispose que des appareils nécessaires pour faire une analyse organique élémentaire, ou bien celui d'un combustible dont on ne possède que la composition centésimale.

Je demande donc la permission d'ajouter aux résultats déjà connus, ceux de quelques expériences faites à ce sujet.

J'ai opéré sur sept échantillons de houilles de provenance variée. Ces combustibles ont été choisis et triés avec soin, de façon à ne donner qu'une faible quantité de cendres, condition qui n'a pas toujours été recherchée. On a ainsi l'avantage d'obtenir une matière suffisamment homogène lorsqu'elle est réduite en poudre fine et, en outre, on élimine le plus possible l'influence des matières minérales dont on ne peut tenir compte dans le calcul des chaleurs dégagées, puisqu'on ignore leur état dans le combustible primitif. Les résultats indiqués dans le tableau pour l'expérience et le calcul sont donnés pour la matière complète, telle qu'elle pourrait être employée et il est inutile de les rapporter à la matière organique supposée pure.

Dans le but de voir si les nombres de l'analyse élémentaire elle-

même peuvent renseigner sur le degré d'approximation que l'on pourra espérer, je me suis également proposé d'étudier l'influence exercée sur les résultats du calcul d'après Dulong par la variation du taux de l'oxygène dans les houilles. Les matières essayées ont, en conséquence, été prises de manière à présenter des 0/0 d'oxygène croissants et variant dans d'assez larges limites.

Les nombres donnés sont relatifs à la houille privée de son humidité. Afin d'éviter avec certitude toute altération pouvant résulter de la dessiccation à chaud, toutes les opérations ont été faites sur les substances desséchées dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, à la température du laboratoire.

Les pouvoirs calorifiques calculés sont obtenus par la formule

$$Q = \frac{34500(H - {}^1/_8 O) + 8080C + 2162S}{100}.$$

Les mesures directes ont été faites avec l'obus de M. Mahler.

Provenance des houilles examinées.

N° 1. — Houille des charbonnages d'Aiseau-Prêle (Bassin de Charleroi).
N° 2. — Houille des mines de Drocourt (Pas-de-Calais).
N° 3. — Houille de Montceau-les-Mines, 1re couche, étage de 370 mètres (Puits Sainte-Eugénie).
N° 4. — Houille de Frankenholz (Bavière rhénane), couche X.
N° 5. — Houille de Frankenholz (Bavière rhénane), couche VII.
N° 6. — Houille de Frankenholz (Bavière rhénane), couche I.
N° 7. — Houille de Montceau-les-Mines, 1re couche, près des affleurements (1).

Composition élémentaire.

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.	N° 6.	N° 7.
Carbone	89.835	85.062	83.319	82.755	81.687	80.87	76.409
Hydrogène	3.878	5.198	5.570	5.547	5.793	5.24	5.462
Azote	1.275	1.488	1.008	1.122	1.538	0.99	1.463
Soufre	0.565	0.487	0.669	0.870	0.751	1.14	0.569
Oxygène	1.589	3.680	7.678	8.000	8.149	8.86	13.004
Cendres	2.858	4.085	1.756	1.706	2.082	2.90	3.093
	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.00	100.000

(1) Les deux houilles de Montceau nous ont été gracieusement envoyées par M. l'ingénieur en chef Mathé; celles de Frankenholz ont été mises à ma disposition par mon collègue et ami M. Guntz; quant à celles de Drocourt et d'Aiseau-Prêle, je les dois à l'obligeance de MM. Kronberg, négociants à Nancy.

Pouvoirs calorifiques.

NUMÉROS.	POUVOIR CALORIFIQUE		DIFFÉRENCE du calcul avec l'expérience.	DIFFÉRENCE 0/0 de la valeur mesurée.
	mesuré.	calculé.		
	cal	cal	cal	
1	8,430	8,540	+0,110	+1.30
2	8,363	8,518	+0,155	+1.85
3	8,364	8,337	−0,027	−0.32
4	8,426	8,274	−0,152	−1.80
5	8,208	8,229	+0,021	+0.25
6	8,085	7,987	−0,098	−1.21
7	7,619	7,509	−0,110	−1.44

Ces quelques exemples, de même que les nombres donnés par M. Mahler, sont plutôt d'accord avec la manière de voir de M. Bunte, l'écart maximum observé étant inférieur à 2 0/0 de la valeur mesurée. Je sais qu'il n'est pas légitime de trop généraliser en pareille matière, aussi y a-t-il intérêt à multiplier le plus possible les données que peuvent fournir les expériences; c'est à ce titre que je présente les tableaux ci-joints, avec l'espoir de les compléter lorsque j'en trouverai l'occasion.

Enfin, comme il est facile de le remarquer, les quelques nombres que j'ai trouvés ne permettent d'apercevoir aucune relation entre le taux d'oxygène et les différences présentées par les pouvoirs calorifiques calculés ou mesurés directement par l'obus de M. Mahler.

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy.)

N° 146. — Sur les variations du pouvoir rotatoire dans la série β-méthyladipique; par M. P. FREUNDLER.

J'ai publié, il y a quelques mois [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. **13**, p. 6], quelques résultats préliminaires obtenus en étudiant les éthers méthyladipiques (éthers diméthylique et diéthylique) au point de vue optique.

J'ai complété depuis lors cette étude en préparant deux nouveaux termes et en étudiant les variations du pouvoir rotatoire à chaud.

Méthyladipate de propyle normal

$$C^3H^7.CO^2.CH^2\cdot\underset{CH^3}{CH}.CH^2.CH^2.CO^2.C^3H^7$$

— Cet éther a été préparé comme le dérivé méthylique en saturant d'acide chlorhydrique une solution bouillante d'acide méthyladipique dans l'alcool propylique normal.

C'est un liquide doué d'une faible odeur aromatique, qui distille vers 156° sous 25 millimètres. Sa densité à 20° est égale à 0,964.

Combustion : 0gr,2334 de substance ont donné :

	gr
CO^2	0,5467
H^2O	0,2120

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{24}O^4$.
Carbone	63.88	63.98
Hydrogène	10.01	9.83

Pouvoir rotatoire : 1° mesure effectuée sur l'éther lui-même à 20° :

$$\alpha = +24' \qquad d = 0,964 \qquad l = 2 \qquad [\alpha]_D = +0°,2.$$

2° En solution alcoolique (92 0/0), 0gr,9706 de substance ont été dissous dans 18 centimètres cubes :

$$t = 20° \qquad l = 2 \qquad \alpha = +4' \qquad [\alpha]_D = +0°,6.$$

3° En solution dans le sulfure de carbone, 1gr,5820 ont été dissous dans 30 centimètres cubes :

$$t = 18° \qquad l = 2 \qquad \alpha = +12' \qquad [\alpha]_D = 1°,9.$$

Méthyladipate d'isobutyle. — Cet éther est analogue au précédent, et possède une densité 0,947 à 18°. Il bout vers 169-171° sous 15 millimètres, et vers 195-196° sous 30 millimètres de pression.

Combustion : 0gr,2049 de substance ont donné :

	gr
CO^2	0,4960
H^2O	0,1895

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{28}O^4$.
Carbone	66.01	66.17
Hydrogène	10.28	10.29

Pouvoir rotatoire : 1° mesuré sur l'éther lui-même :

$$t = 20° \qquad l = 2 \qquad \alpha = +50' \qquad d = 0,947 \qquad [\alpha]_D = +0°,5.$$

2° En solution benzénique, 2gr,77 de substance ont été dissous dans 70 centimètres cubes :

$$t = 18° \qquad l = 2 \qquad \alpha = +2' \qquad [\alpha]_D = +0°,4.$$

3° En solution dans le bromure d'éthylène, 2gr,6353 de substance ont été dissous dans 61 centimètres cubes :

$$t = 18° \qquad l = 2 \qquad \alpha = +2' \qquad [\alpha]_D = +0°,4.$$

Méthyladipate de benzyle. — J'ai essayé de préparer cet éther par le moyen indiqué plus haut ; mais il se forme dans la réaction du chlorure de benzyle en quantité notable, et par suite d'une action secondaire de l'*oxyde de benzyle* $(C^6H^5CH^2)^2O$. J'ai en effet isolé, parmi les produits insolubles dans l'eau, un liquide très réfringent, doué d'une odeur aromatique; ce liquide bouillait vers 160-170° sous 15 millimètres et vers 300-320° sous la pression normale en se décomposant en aldéhyde benzoïque et alcool benzylique, comme le fait l'oxyde de benzyle. De plus, l'analyse correspond à peu près à la composition de ce dernier et pas du tout à celle d'un éther méthyladipique.

Combustion : 0gr,2423 de substance ont donné :

	gr
CO^2	0,7398
H^2O	0,1567

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^7H^7)^2O$.	Calculé pour $C^7H^{10}O^4.(C^7H^6)^2$.
Carbone	83.27	84.85	74.12
Hydrogène	7.18	7.76	7.05

L'éther méthyladipique s'est formé également dans la réaction, mais en si faible quantité que je n'ai pu l'isoler et le purifier.

Voici les conclusions qu'on peut tirer des chiffres qui précèdent. Pour plus de clarté, je rappellerai les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'acide et des quatre éthers méthyladipiques que j'ai préparés :

Acide	$[\alpha]_D = +8°4$
Éther diméthylique....................	+0,6
Éther diéthylique.....................	—0,9
Éther dipropylique....................	+0,2
Éther diisobutylique..................	+0 5

Ainsi que je l'ai fait remarquer dans ma première communication, cette série présente des anomalies au point de vue de la loi du produit d'asymétrie.

Lorsqu'on passe de l'acide aux éthers, les masses les plus lourdes restent les mêmes ; le centre de gravité devrait donc rester du même côté des plans primitifs de symétrie, et l'on ne devrait constater aucun changement de signe ; or, il s'en présente *deux*.

Toutefois, on remarquera que les deux chaînes carboxylées sont non seulement très lourdes par rapport aux autres, mais surtout très longues, et qu'il faut nécessairement tenir compte des bras de levier et de l'enchevêtrement de ces chaînes. Or, la formule simplifiée du produit d'asymétrie n'en tient aucun compte, et j'ai montré, à propos des éthers tartriques, qu'elle n'est plus applicable à de pareils cas.

Action de la température. — J'ai mesuré le pouvoir rotatoire des éthers propylique et isobutylique à 20° et à 100° et voici les chiffres que j'ai obtenus :

Éther propylique.

$t = 20°$	$l = 2$	$\alpha = +24'$
$t = 100°$	$l = 2$	$\alpha = +16'$
Après refroid. à 20°	$l = 2$	$\alpha = +24'$

Éther isopropylique.

$t = 20°$	$l = 2$	$\alpha = +50$
$t = 100°$	$l = 2$	$\alpha = +37'$
Après refroid. à 30°	$l = 2$	$\alpha = +48'$

On voit que la température a une action très faible, mais cependant absolument indéniable. Le sens de cette action est tel que l'anomalie que j'ai citée plus haut ne disparaît pas à 100°.

Jusqu'à présent, les variations du pouvoir rotatoire occasionnées par la température sont de deux ordres de grandeur.

Dans le cas de composés à fonction éther, la variation est faible et peut être attribuée à une simple déformation du tétraèdre.

Dans le cas de composés chlorés ou oxhydrylés (tartrates dialcoylés), ces variations prennent une valeur considérable. Je rappelle que le *tartrate d'éthyle* passe de $+ 0°,4$ (à $- 26°$) à $+ 13°$ (à 100°). Il est vraisemblable qu'aux déformations du tétraèdre viennent s'adjoindre des phénomènes de dépolymérisation ou de polymérisation.

Cette conception s'accorde d'ailleurs avec les résultats obtenus par M. Ramsay dans ses recherches sur le poids moléculaire des liquides.

Je ne parle pas ici des phénomènes de racémisation qui ne se présentent pas dans la série tartrique ni dans celle de l'acide méthyladipique, puisque le pouvoir rotatoire revient à la valeur primitive lorsqu'on laisse refroidir le tube.

Action des dissolvants. — Le méthyladipate d'éthyle m'avait

donné antérieurement un pouvoir rotatoire et un poids moléculaire normaux dans une solution benzénique. Je rappelle ces chiffres :

Pouvoir rotatoire.

Éther liquide	— 0°9
Solution benzénique	— 1,0

Poids moléculaire.

Théorique	216
Trouvé	204

J'ai fait quelques nouvelles déterminations sur les éthers propylique et isobutylique, en employant les dissolvants qui m'avaient donné les résultats les plus caractéristiques avec les tartrates :

Éther propylique.

Pouvoir mesuré sur l'éther lui-même	$[\alpha]_D = +0°2$
Solution alcoolique (92 0/0)	$+0,6$
Solution sulfocarbonique	$+1,9$

Éther isobutylique.

Pouvoir mesuré sur l'éther lui-même	$[\alpha]_D = +0°5$
Solution dans le benzène	$+0,4$
Solution dans le bromure d'éthylène	$+0,4$

Déterminations cryoscopiques (éther isobutylique).

A. — *Benzène.*

Substance employée	2gr,77
Poids du benzène	62
Point de fusion du benzène	4°4
Abaissement	0,88

D'où l'on déduit :

$$M = 49 \times \frac{100 \times 2.77}{0.88 \times 62} = 250.$$

Poids moléculaire théorique : 272.

B. — *Bromure d'éthylène.*

Substance employée	2gr,6353
Poids du dissolvant	133,16
Point de fusion du dissolvant	8°48
Abaissement	0,80

D'où l'on déduit :

$$M = 119 \times \frac{100 \times 2.6353}{0.80 \times 133.16} = 279.$$

Poids moléculaire théorique : 272.

En résumé, les dissolvants ont fort peu d'action sur le pouvoir rotatoire des éthers méthyladipiques ; ils n'altèrent pas non plus leur molécule d'une façon notable, et ce fait vient à l'appui de ma conception de la dissociation des radicaux acides dans les tartrates tétrasubstitués. Ceux-ci présentent, on se le rappelle, des anomalies très caractéristiques sur lesquelles je me suis suffisamment étendu autrefois.

De plus, la relation que j'ai signalée entre les anomalies optiques et cryoscopiques continue à se vérifier d'une façon satisfaisante.

M. Semmler a préparé un certain nombre de dérivés de l'acide méthyladipique (*D. ch. G.*, t. **26**, p. 774), sur lesquels je ferai brièvement quelques remarques.

Le *chlorure* $C^7H^{10}O^2Cl^2$ a été obtenu en traitant l'acide par le perchlorure de phosphore. Je n'ai pas eu de bons résultats en chauffant les éthers avec le perchlorure à 150° en tube scellé ; la majeure partie de l'éther est carbonisée.

C'est un liquide incolore qui distille vers 117-119° sous 10 millimètres.

Il est faiblement dextrogyre.

L'*amide* $C^7H^{10}O^2(AzH^2)^2$ a été obtenue par M. Semmler en laissant tomber le chlorure goutte à goutte dans de l'ammoniaque refroidie à 0°. Elle fond à 191° et dévie le plan de polarisation à droite.

J'ai essayé de préparer cette amide en laissant pendant un mois un éther méthyladipique en contact avec de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique.

Dans ce second cas seulement, il y a réaction ; mais il se forme du sel ammoniacal qu'il est difficile de séparer de l'amide.

Par distillation sèche d'un mélange d'acide méthyladipique et de chaux sodée, M. Semmler a obtenu une *cétone*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ | \\ H^2C - CH^2 \end{matrix} \Big\rangle CO.$$

Cette cétone, comme l'alcool correspondant

$$\begin{matrix} CH^3C - CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix} \Big\rangle CHOH$$

possède un pouvoir rotatoire très considérable. Il est intéressant de constater que des actions aussi énergiques que celle de la chaux sodée n'amènent pas de racémisation.

Le perchlorure de phosphore n'a pas plus d'effet, sauf lorsqu'il s'agit de substituer un atome de chlore à un groupe OH rattaché directement au carbone asymétrique (Walden, *D. ch. G.*, t. **28**, p. 1287).

En second lieu, ces dérivés cycliques ont un pouvoir rotatoire très considérable (+61°), tandis que les dérivés méthyladipiques à chaine ouverte ont un pouvoir très voisin de 0°. On sait, en effet, que lorsque deux des masses rattachées à un carbone asymétrique deviennent de plus en plus considérables, le pouvoir rotatoire tend vers 0. Cela résulte du fait que le centre de gravité se rapproche de plus en plus d'une des arêtes et par conséquent du plan primitif de symétrie qui passe par cette arête.

Si l'on ne considère que les masses dans la cétone cyclique de M. Semmler, on devrait s'attendre à avoir un pouvoir également très faible ; mais il se passe évidemment un autre phénomène, une déformation ou une tension qui a pour effet d'écarter énormément le centre de gravité des plans de symétrie.

On voit donc, une fois de plus, qu'il faut envisager les corps actifs à chaine fermée d'une façon tout à fait particulière.

II. — *Sur quelques dérivés tartriques.*

Dans le cours de mes recherches, j'ai eu l'occasion de préparer deux nouveaux éthers tartriques que je décrirai brièvement.

Diœnanthyltartrate de propyle

$$\begin{array}{l} CO^2C^3H^7 \\ | \\ CH.OCOC^6H^{11} \\ | \\ CH.OCOC^6H^{11} \\ | \\ CO^2C^3H^7 \end{array}.$$

Cet éther a été obtenu par le procédé décrit antérieurement.

C'est un liquide assez mobile, de densité 1,018 à 20°, qui ne distille pas sans décomposition.

Combustion : 0gr,1795 de substance ont donné :

	gr
CO^2	0,4500
H^2O	0,1558

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{42}O^8$.
Carbone	62.68	62.88
Hydrogène	9.68	9.17

Pouvoir rotatoire : 1° Solution benzénique : 3gr,8285 de substance ont été dissous dans 75 centimètres cubes de benzène :

$t = 18°$ $l = 2$ $\alpha = -15'$ $[\alpha]_D = -2°,5.$

2° Solution dans l'alcool (92 0/0) : 2gr,53 ont été dissous dans 38 centimètres cubes :

$t = 20°$ $l = 2$ $\alpha = +40'$ $[\alpha]_D = +5°,0.$

3° Solution dans le bromure d'éthylène : 2gr,18 ont été dissous dans 60 centimètres cubes :

$t = 20°$ $l = 2$ $\alpha = +12'$ $[\alpha]_D = +2°,7.$

4° Mesure faite sur l'éther lui-même :

$t = 18°$ $l = 2$ $d = 1,013$ $\alpha = +4°,48'$ $[\alpha]_D = +2°,3.$

Déterminations cryoscopiques.

A. — *Bromure d'éthylène.*

Substance employée	gr 2,18
Poids du dissolvant	130,8
Point de fusion du dissolvant	8°48
Abaissement	0,42

D'où l'on tire :

$$M = 119 \times \frac{100 \times 2.18}{0.42 \times 130.8} = 473.$$

Poids moléculaire théorique : 464.

B. — *Benzène.*

Substance employée	gr 3,8205
Poids du benzène	67,5
Point de solidification du benzène	4°95
Abaissement	0,78

D'où l'on déduit :

$$M = 49 \times \frac{3.3205 \times 100}{0.78 \times 67.5} = 358.$$

Poids moléculaire théorique : 464.

Les mêmes anomalies que j'ai signalées ailleurs se présentent encore dans le cas du diœnanthyltartrate de propyle. La diminution du poids moléculaire dans le benzène est encore plus considérable

que pour les autres termes de la série propylique ; en effet, les radicaux acides sont plus lourds :

	Diminution.
Diacétyltartrate	41
Dibutyryltartrate	70
Dicaproyltartrate	85
Dioenanthyltartrate	106

On verra également par le tableau suivant que, dans la série propylique, la courbe de variation de $[\alpha]_D$ tend à devenir asymptotique à l'axe des abscisses, c'est-à-dire que le pouvoir tend vers une limite voisine de zéro à mesure que le poids des radicaux substitués augmente :

Diacétyltartrate	$[\alpha]_D = +13°4$
Dipropionyltartrate	+ 5,6
Dibutyryltartrate	+ 5,2
Divaléryltartrate	+ 3,3
Dicaproyltartrate	+ 2,2
Dioenanthyltartrate	+ 2,3

Enfin, je ferai remarquer en passant que plus l'on s'élève dans la série, plus la densité devient constante pour des éthers de même condensation en carbone et semble devenir indépendante de la nature des chaînes acides et alcooliques substituées.

Ainsi le dicaproyltartrate d'isobutyle et le diœnanthyltartrate de propyle ont la même densité 1,013 ; le divaléryltartrate d'éthyle et le dibutyryltartrate de propyle ont pour densité 1,068 et 1,067, etc.

Parmi les premiers termes de la série, les différences sont un peu plus accentuées, et il semble que les chaînes alcooliques soient moins denses que les chaînes acides, conformément, du reste, aux variations du pouvoir rotatoire et à la volatilité.

Diacétyltartrate de butyle	1,096
Dipropionyltartrate de propyle	1,098
Dibutyryltartrate d'éthyle	1,105
Dipropionyltartrate d'éthyle	1,124
Dibutyryltartrate de méthyle	1,145 etc.

Dibenzoyltartrate de benzyle

$$
\begin{array}{l}
CO^2C^7H^7 \\
| \\
CH.OCOC^6H^5 \\
| \\
CH.OCOC^6H^5 \\
| \\
CO^2C^7H^7
\end{array}
$$

— Cet éther a été préparé en saturant d'acide chlorhydrique une solution d'anhydride dibenzoyltartrique dans l'alcool benzylique. Le produit brut a été précipité par l'eau, l'huile qui surnageait reprise par l'éther, lavée au bicarbonate de soude et à l'eau, puis séchée. Au bout d'un temps assez long (deux ans environ), le liquide s'est pris en masse, les cristaux ont été essorés et purifiés par cristallisation dans l'alcool méthylique et éthylique.

Le dibenzoyltartrate de benzyle se présente en longues aiguilles de 1 centimètre qui fondent à 76-77° et se décomposent vers 150°. Il est soluble dans le benzène et l'acétone, très peu soluble dans l'alcool froid.

Combustion : 0gr,2112 de substance ont donné :

	gr
CO^2	0,5510
H^2O	0,0900

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{32}H^{26}O^8$.
Carbone	71.15	71.37
Hydrogène	4.73	4.83

Pouvoir rotatoire : 1° En solution acétonique, 0gr,6683 de substance ont été dissous dans 20 centimètres cubes :

$$t = 18^\circ \qquad l = 2 \qquad \alpha = +50' \qquad [\alpha]_D = +6^\circ,2.$$

2° En solution benzénique, 0gr,6785 de substance ont été dissous dans 20 centimètres cubes :

$$t = 18^\circ \qquad l = 2 \qquad \alpha = +2^\circ,50' \qquad [\alpha]_D = +41^\circ,7.$$

Déterminations cryoscopiques.

Benzène.

	gr
Substance employée	2,2607
Poids de benzène	63
Point de fusion du benzène	4°96
Abaissement	0,40

D'où l'on déduit :

$$M = 49 \times \frac{2.2607 \times 100}{0.40 \times 63} = 440.$$

Poids moléculaire théorique : 538.

Comme tous les éthers à radicaux aromatiques, le dibenzoyltartrate de benzyle présente des anomalies cryoscopiques et optiques.

Tous les autres dibenzoyltartrates sont lévogyres.

Éther méthylique....................	$[\alpha]_D = -96°$
Éther éthylique......................	$-68,4$
Éther isobutylique..................	$-42,9$

En effet, les radicaux alcooliques sont bien plus légers que les radicaux acides. Il n'en est plus de même dans le cas présent, et il doit y avoir changement de signe. C'est bien ce que l'on constate en effet.

Le dibenzoyltartrate de benzyle est le seul dérivé benzylique que j'aie pu obtenir dans la série tartrique.

III. — *Sur quelques chlorures d'acides.*

J'ai eu l'occasion de préparer quelques chlorures d'acides de la série grasse qui n'ont pas encore été décrits ou qui l'ont été incomplètement.

Je les signalerai rapidement.

Tous ces chlorures ont été préparés par la méthode de M. Béchamp, en traitant à froid 3 molécules d'acide par 1 molécule de trichlorure de phosphore.

Chlorure de valérianyle normal C^4H^9COCl. — L'acide valérianique a été obtenu de synthèse au moyen de l'iodure de propyle et de l'éther malonique sodé.

C'est un liquide à odeur désagréable qui distille à 127-128°. Sa densité est 1,0155 à 15°.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour C^5H^9OCl.
Chlore........................	29.88	29.46

Chlorure de caproyle normal $C^6H^{11}OCl$. — Ce chlorure, préparé au moyen de l'acide caproïque de fermentation, bout à 145-146° et non à 136-140°, comme l'indique M. Béchamp.

Chlorure d'œnanthyle. — Il a été obtenu par plusieurs auteurs (Béhal, Vüpping). C'est un liquide d'odeur irritante, qui bout à 174-175° et non à 170° sous la pression normale. Sa densité est 0,9590 à 20°.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{11}OCl$.
Chlore........................	23.64	23.91

Chlorure d'isocaproyle $(CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2.COCl$. — L'acide

isocaproïque a été obtenu au moyen de l'iodure d'isobutyle et de l'éther malonique sodé.

Le chlorure distille à 141-142°. Sa densité à 20° est égale à 0,9697.

Dosage du chlore.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}OCl$.
Chlore	26.11	26.34

Chlorure de phénylpropionyle $C^6H^5.CH^2.CH^2.COCl$. — Ce corps a été préparé en traitant l'acide phénylpropionique dissous dans le chloroforme par le pentachlorure de phosphore. Il distille en se décomposant légèrement à 122-125° sous 16 millimètres et à 225° sous la pression normale.

N° 147. — Dérivés campholéniques. Campholénonitriles et campholénamides (I); par M. A. BÉHAL.

J'ai entrepris le travail que je vais exposer dans l'espoir d'apporter des faits utiles à l'établissement de la constitution du camphre. J'ai choisi l'acide campholénique parce que ce corps obtenu au moyen d'une oxime devait, d'après l'idée que je m'en étais faite, avoir rompu sa chaîne cyclique. On sait, en effet, d'après la réaction si bien mise en lumière par M. Beckmann que les oximes donnent, dans la série grasse, par transposition moléculaire, des alcalamides comme l'indiquent les schémas ci-dessous :

$$\underset{\text{AzOH}}{\overset{\text{R-C-R}'}{\|}} = \underset{\text{O}}{\overset{\text{R-C-AzH-R}'}{\|}} \quad \text{ou} \quad \underset{\text{O}}{\overset{\text{R-AzH-C-R}'}{\|}}.$$

Dans un corps à chaîne cyclique renfermant une fonction cétonique, la déshydratation de ces amides conduit à un nitrile à fonction éthylénique comme l'indiquent les formules ci-dessous :

$$\begin{matrix} \text{R—C=O} \\ | \quad >\text{AzH} \\ \text{CH}^2\text{-CH}^2 \end{matrix} \quad \text{donne} \quad \begin{matrix} \text{R—C}\equiv\text{Az} \\ | \\ \text{CH=CH}^2 \end{matrix} + H^2O.$$

La formule du camphre donnée par Kekulé semble, sauf pour l'oxydation, se prêter encore aujourd'hui le plus facilement à l'interprétation de ses réactions. L'acide obtenu au moyen du nitrile devait donc appartenir à la série acyclique et par cela même se prêter mieux à l'étude.

L'acide campholénique a pour formule $C^{10}H^{16}O^2$. Il a été obtenu par la saponification du nitrile campholénique ou encore par l'ac-

tion de l'amalgame de sodium sur le camphre β-dibromé en solution alcoolique (Goldschmidt et Zürrer, *D. ch. G.*, t. **17**, p. **2061**; Kachler et Spitzer, *Mon. f. Ch.*, t. **3**, p. **216**). L'acide obtenu en partant de ces produits a paru identique à MM. Kachler et Spitzer (*D. ch. G.*, t. **17**, p. **2400**).

Ce corps est décrit comme une huile épaisse, incolore, à odeur de térébenthine, à saveur brûlante, bouillant à 254-255° d'après MM. Goldschmidt et Zürrer et à 265° d'après MM. Kachler et Spitzer, donnant des sels difficilement cristallisables et un amide fondant, suivant les différents auteurs, de 124 à 127°.

M. W. Thiel a de plus trouvé que l'acide préparé au moyen du nitrile campholénique de Nægeli se décomposait en acide carbonique et campholène bouillant à 129-130°,5.

Le sujet en était là au moment où je l'ai repris. J'ai commencé par étudier méthodiquement l'action de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'acétyle et du chlorure de thionyle sur la camphoroxime en notant l'influence : de la température, de la quantité de réactif et de la durée de la réaction. Cette étude m'a conduit à des résultats qui me paraissent intéressants. J'ai en effet trouvé un nouveau nitrile, un nouvel amide et un nouvel acide campholénique, deux lactones et une série de dérivés correspondant à ces divers corps.

Je décrirai d'abord la préparation de la camphoroxime par une méthode qui n'est qu'une légère modification du procédé Crismer, mais qui présente l'avantage d'être plus rapide.

Préparation de la camphoroxime. — On prend :

Camphre	1150gr
Alcool à 95°	2000
Chlorhydrate d'hydroxylamine	500
Oxyde de zinc	500

On introduit le tout dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et placé au bain-marie. On chauffe à l'ébullition pendant six heures, on filtre bouillant et par refroidissement il se dépose environ 600 grammes de camphoroxime cristallisée en longs prismes, mais retenant encore par entraînement du chlorure de zinc.

L'alcool mère distillé à moitié laisse cristalliser une nouvelle quantité de camphoroxime. Enfin on précipite le résidu alcoolique par l'eau, on recueille le précipité, on le lave, on le sèche et on le fait cristalliser dans la ligroïne. Le rendement total n'est pas éloigné du rendement théorique.

Les premiers et les seconds cristaux, quoique très bien cristal-

lisés, retiennent du chlorure de zinc. Ils peuvent être employés directement à la préparation des campholénonitriles. Si l'on veut les avoir purs il faut les faire recristalliser dans la ligroïne qui les dissout peu et retient les impuretés.

On emploie un grand excès d'oxyde de zinc de façon à faire passer le plus possible de chlorure de zinc à l'état d'oxychlorure; sans cela, lors de la concentration alcoolique, le chlorure de zinc jaunit la masse et détruit une certaine quantité de camphoroxime.

La camphoroxime recristallisée dans l'alcool jusqu'à point fixe, fond à 120°.

Déshydratation de la camphoroxime au moyen du chlorure d'acétyle. — La déshydratation de la camphoroxime donne des produits différents suivant l'agent de déshydratation employé : il se forme un nitrile ou un mélange de nitriles qui peuvent être ramenés à deux types, l'un donnant une campholénamide $C^{10}H^{17}AzO$ fondant à 130°,5 possédant le pouvoir rotatoire et que je désignerai sous le nom de *campholénamide active*, l'autre fondant à 86°, inactive sur la lumière polarisée et que je désignerai sous celui de *campholénamide inactive*.

La réaction qui est très énergique fournit toujours un mélange de nitriles qu'on peut caractériser par leurs amides.

J'ai tour à tour versé le chlorure d'acide dans la camphoroxime ou la camphoroxime dans le chlorure d'acide, j'ai également opéré en présence d'acide acétique. Il résulte de mes expériences que la proportion de nitrile actif correspondant à l'amide 130°,5 est d'autant plus grande que la température a été plus basse. Il y a intérêt lorsqu'on vise l'obtention de cet amide à ne pas opérer sur plus de 100 grammes de camphoroxime à la fois et à employer un excès de chlorure d'acétyle. J'ai pris une quantité de ce réactif supérieure d'un tiers à celle exigée par la théorie et j'ai opéré dans la glace.

Si la température s'élève pendant la réaction ou si l'on chauffe lorsqu'elle est terminée, le nitrile actif se transforme plus ou moins en nitrile inactif et l'on se trouve en présence de mélanges qui donnent des amides parfois indédoublables par certains dissolvants.

Voici finalement le procédé auquel je me suis arrêté : on introduit dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brome 100 grammes de camphoroxime. On place le matras dans la glace et on y fait tomber goutte à goutte et en agitant 60 grammes de chlorure d'acétyle. Une fois la solution complète, on verse dans la glace et l'eau, on décante le nitrile surnageant, on le lave à l'eau, puis avec une solution faiblement alcaline on le sèche sur le chlo-

rure de calcium et enfin on le rectifie. C'est un liquide assez mobile d'odeur camphrée rappelant la violette.

Il bout de 224 à 225°, sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,9360 dans une expérience et à 0,9300 dans une autre expérience.

Le chlorure de thionyle $SOCl^2$ conduit au même résultat.

Déshydratation au moyen de l'acide chlorhydrique. — La camphoroxime mise en présence d'acide chlorhydrique concentré se dissout ; si l'on élève la température jusqu'à l'ébullition, la solution se trouble, il se produit une vive réaction et il se rassemble rapidement à la surface un liquide huileux. C'est un campholénonitrile ou un mélange de campholénonitriles.

Si l'on opère avec un excès d'acide chlorhydrique et dans les conditions que j'indique ci-dessous, le nitrile obtenu est à peu près pur et constitue le nitrile inactif.

Pour réaliser cette opération, on prend :

Camphoroxime	1000
Acide chlorhydrique pur	3000

on introduit le tout dans un ballon relié à un réfrigérant permettant d'entraîner le gaz chlorhydrique au dehors. On opère au bain de sel ; une fois que la réaction est commencée, elle devient très violente et se calme bientôt. On chauffe alors environ une demi-heure, puis on laisse refroidir, on décante le nitrile et on l'entraîne par la vapeur d'eau. Il se forme une certaine quantité d'amide qui, dans ces conditions, ne passe pas à la distillation.

Le nitrile décanté est lavé et séché sur le chlorure de calcium, il bout mal et passe surtout vers 222°. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,9221, dans une seconde opération on a trouvé 0,9262.

Ce nitrile est inactif sur la lumière polarisée.

Préparation des campholénamides au moyen des nitriles. — Les nitriles ainsi obtenus donnent par hydratation des amides.

Le nitrile actif donne un amide fusible à 130°,5, le nitrile inactif un amide fusible vers 86°, on réalise cette hydratation au moyen de la potasse. Pour cela on dissout une partie de potasse dans deux parties d'alcool à 95° et on ajoute une partie de nitrile. On chauffe à l'ébullition au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant une demi-heure. On laisse refroidir, on neutralise la potasse au moyen de l'acide chlorhydrique, on distille l'alcool et on entraîne ensuite par un courant de vapeur d'eau le nitrile qui n'a pas réagi.

Le résidu du ballon distillatoire se prend en masse par refroidissement.

Si l'on opère avec le nitrile actif, on purifie l'amide par cristallisation dans l'alcool à 60°.

L'amide du nitrile inactif est purifié par cristallisation dans l'eau bouillante qui en laisse déposer environ 4 grammes par litre, ou dans l'alcool faible dans lequel il est beaucoup plus soluble. On arrive difficilement à l'avoir pur, car il s'altère dans les opérations nécessaires à sa purification.

Le campholénamide actif cristallise, quand il est tout à fait pur, en longs prismes atteignant facilement plusieurs centimètres. Tant qu'il est impur, il affecte une forme lamellaire. Il fond à 130°,5, est à peu près insoluble dans l'eau bouillante et assez soluble dans l'alcool à 60° bouillant. C'est le meilleur dissolvant pour le purifier. Il est inaltérable à l'air et possède en solution dans l'alcool le pouvoir rotatoire gauche.

Le nitrile inactif donne un amide fusible à 86°. Il est légèrement soluble dans l'eau bouillante d'où il se dépose par refroidissement en longues aiguilles lanugineuses. Il est très soluble dans l'alcool et le benzène. En solution alcoolique il est inactif. Il s'altère rapidement à la lumière solaire, jaunit, prend une odeur de safran et son point de fusion s'abaisse.

Séparation des deux amides, formation de combinaisons moléculaires. — Les deux nitriles se forment presque toujours en même temps et donnent par hydratation les deux amides.

Si l'on opère l'hydratation ainsi que nous l'avons dit et en réduisant le temps à un quart d'heure, on remarque que le nitrile inactif s'hydrate plus vite que l'actif, de sorte que les premières portions forment de l'amide 86°, les dernières de l'amide 130°, et entre les deux on obtient une série de mélanges, à points de fusion variables.

Je signalerai en particulier un mélange qui me paraît être une combinaison moléculaire des deux amides qui fond vers 106° et se présente sous forme de lamelles nacrées cristallisant dans l'eau et dans le benzène sans changer de point de fusion, mais dissociable finalement sous l'influence de l'alcool à 60°, en amide fusible à 130°,5 et en amide inactif.

Transformation de l'amide actif en amide inactif. — Lorsqu'on dissout l'amide actif dans l'alcool et qu'on chauffe cette solution avec de l'acide chlorhydrique, rapidement il se transforme en amide inactif.

L'acide iodhydrique permet de suivre la réaction de plus près.

Si l'on fait passer dans du benzène tenant en dissolution de l'amide actif et refroidi un courant d'acide iodhydrique jusqu'à

refus, on observe les phénomènes suivants : la solution s'échauffe, se prend en une masse, qui se reliquéfie sous l'influence du courant gazeux et, finalement, il se dépose une poudre cristalline légèrement jaunâtre. On refroidit et on essore à la trompe ; 105 grammes d'amide ont donné ainsi 275 grammes de combinaison et le benzène ne renferme qu'un peu d'iodure d'isoamidocamphre. Cette base a déjà été obtenue par M. Tiemann dans l'action de l'acide sulfurique sur la camphoroxime (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1079).

La quantité d'acide iodhydrique fixé sur le campholénamide correspond sensiblement à 2 molécules. Il faudrait en effet obtenir 265 grammes de produit.

Il est vraisemblable que le campholénamide a fixé 1 molécule d'acide iodhydrique par sa fonction éthylénique et 1 molécule d'acide iodhydrique par sa fonction amide.

Si l'on traite immédiatement la combinaison iodhydrique par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, il se dégage de l'acide carbonique et l'on régénère l'amide primitif : en traitant 5 grammes de la combinaison par le bicarbonate de sodium, on obtient 2gr,50 d'un amide qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 130°,5 et donne à l'analyse Az 0/0 8,78, la théorie demandant 8,38. Il en est encore de même si l'on conserve la combinaison à l'abri de l'humidité. Au contraire, si on abandonne le produit dans une assiette au contact de l'air humide, il se dégage peu à peu de l'acide iodhydrique. Au bout de soixante heures, la décomposition semble s'arrêter. A ce moment si l'on traite la combinaison par le bicarbonate de sodium en présence de l'eau, il se dégage des torrents d'acide carbonique et l'on voit se former lorsque l'on chauffe, un liquide huileux qui se rassemble à la surface. On entraîne alors au moyen de la vapeur d'eau. Il passe lentement à la distillation un liquide plus lourd que l'eau sentant le bornéol (odeur de camphre et de moisi) et il reste finalement dans le ballon un peu d'amide inactif. Cet amide recristallisé dans l'eau bouillante fond à 86°.

Le dosage d'azote a donné 8,78. pour $C^{10}H^{17}AzO$ il faut 8,38.

Lactone active (olide). — Le produit huileux passé à la distillation est épuisé au moyen de l'éther, séché sur le chlorure de calcium, et distillé dans le vide : il bout à 137° sous 17 millimètres et à 258° sous la pression ordinaire. A l'analyse il donne :

	Trouvé		Théorie
	I.	II.	pour $C^{10}H^{16}O^2$.
C 0/0	71.44	71.41	71.42
H 0/0	9.42	9.64	9.52

Ce corps possède à la température ordinaire deux états physiques distincts.

Si on refroidit au moyen du chlorure de méthyle sa solution dans la ligroïne il forme de longues aiguilles très nettes au point de vue cristallin. Si au contraire on l'abandonne à lui-même après l'avoir fondu, il se prend en une masse solide d'apparence gélatineuse donnant lorsqu'on l'écrase au moyen d'une spatule une sensation spéciale, sensation que le camphre fournit également, bien que ce dernier possède une consistance plus ferme que la lactone. Vue au microscope, la masse présente des cristaux à angles arrondis offrant les aspects les plus divers et des assemblages d'une grande régularité : feuilles de fougère et tapis. Abandonnée à la température ordinaire, la variété cristalline se transforme au bout d'un temps plus ou moins long en variété gélatinoïde. L'état cristallin, suivant la température ambiante, persiste vingt-quatre, quarante-huit, soixante-douze heures et même plus longtemps.

La variété cristalline et la variété solide fondent toutes deux à 29,5-30°. Ce corps est actif sur la lumière polarisée. C'est une lactone; en effet : ce corps est neutre, insoluble dans les carbonates alcalins, extrêmement soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, et très soluble dans la ligroïne.

Il se dissout rapidement dans les alcalis caustiques à chaud et donne, lorsqu'on précipite sa solution froide par l'acide sulfurique employé en quantité juste suffisante un acide alcool formant de belles aiguilles. Cet oxyacide est peu soluble dans le benzène, assez soluble dans l'alcool absolu, très peu dans la ligroïne.

Pour l'avoir pur il suffit, après l'avoir précipité de ses solutions alcalines de le recueillir, de le laver d'abord à l'eau puis avec un peu de ligroïne qui dissout abondamment l'olide, seule impureté possible.

Cet oxyacide donne un sel de sodium peu soluble dans l'eau en présence d'un excès d'alcali. Le sel de sodium cristallise dans l'alcool faible en longues aiguilles répondant à la formule

$$C^{10}H^{17}NaO^3 + 6H^2O.$$

Eau de cristallisation.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}NaO^3.6H^2O$.
H^2O 0/0	33.43	34.17

Dosage de sodium à l'état de sulfate sur le sel anhydre.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}NaO^3$.
Na 0/0	10.95	11.05

Ce sel en solution aqueuse est dextrogyre.

L'oxyacide fond vers 97° et se déshydrate en donnant la lactone. En poussant très rapidement le feu, on arrive à trouver des points de fusion variant de 98 à 102°. La transformation en lactone se fait même à la température ordinaire, mais exige pour cela un temps plus ou moins long, trois, quatre, cinq mois.

On obtient cette même lactone en traitant l'acide campholénique actif par l'acide iodhydrique,

On dissout l'acide campholénique dans l'acide iodhydrique en solution aqueuse concentrée. La dissolution se fait avec dégagement de chaleur. On neutralise par le bicarbonate de soude et on purifie comme tout à l'heure.

La lactone est dextrogyre.

Lactone inactive. — On prépare la lactone inactive en partant de l'acide ou de l'amide inactif qu'on traite par l'acide iodhydrique. On opère comme on l'a indiqué pour la lactone active. La lactone inactive bout vers 255° et l'oxyacide fond à 96°.

L'aspect et la consistance de la lactone sont les mêmes que ceux de la lactone active.

Analyse de la lactone.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^{2}$.
C 0/0	71.25	71.42
H 0/0	9.64	9.52

Elle est soluble dans l'acide iodhydrique concentré en donnant probablement le dérivé iodé correspondant à l'oxyacide.

Elle fond à 30° comme la lactone active et, comme elle, présente les deux aspects physiques différents que nous avons déjà décrits.

Pour expliquer ces deux états, il suffit d'admettre que les deux variétés ne renferment pas à l'état solide le même nombre de molécules chimiques, l'une en renfermant n par exemple, l'autre en renfermant $2n$. Ce serait en somme une polymérisation moléculaire qui conduirait à obtenir avec une même espèce chimique deux états physiques différents. Malheureusement il n'existe pas aujourd'hui de méthode de détermination de la grandeur moléculaire des corps solides, aussi la vérification expérimentale est-elle impossible.

N° 148. — Acides campholéniques et campholènes (II); par M. A. BÉHAL.

L'hydratation des amides campholéniques purs conduit à l'obtention des acides campholéniques à l'état de pureté.

L'amide fusible à 130°,5, hydraté au moyen de la potasse alcoolique, donne un acide liquide, distillant sans altération, à 157° sous 15 millimètres, et qui refuse de cristalliser. Il est sensiblement inodore et dévie la lumière polarisée. Sa densité à 0° est de 1,0092.

L'amide fusible à 85° donne, au contraire, dans les mêmes conditions, naissance à un corps solide, fusible, à l'état brut, à 50°, très soluble dans l'alcool, le benzène, la ligroïne, l'acétone; insoluble dans l'eau.

On peut élever son point de fusion jusqu'à 53°,5, par cristallisation dans le benzène.

Hydratation. — Pour réaliser cette hydratation, on chauffe pendant vingt-quatre heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, les amides purs, avec leur poids de potasse et deux fois leur poids d'alcool à 95°. On chasse l'alcool par distillation, après avoir neutralisé à froid l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique. On épuise en liqueur neutre, à l'éther, puis on acidule et on épuise de nouveau avec le même dissolvant. On distille l'éther et l'on chauffe à 100°, de façon à transformer en lactone l'oxyacide qui aurait pu se former. On reprend par l'eau et le bicarbonate, en présence d'éther; la solution aqueuse est finalement acidulée et épuisée à l'éther. Celui-ci est distillé au bain-marie. Enfin, le résidu est distillé dans le vide.

Le corps fusible à 53°,5 est un acide vrai, c'est-à-dire possède le groupement fonctionnel $-CO^2H$, comme je vais l'établir.

Ce corps, en solution hydroalcoolique, rougit le tournesol bleu et décompose les bicarbonates; de plus, traité en solution dans l'alcool absolu par l'acide chlorhydrique, il s'éthérifie et donne un éther à odeur de pommes possédant, en même temps, une légère odeur de poivre.

Cet éther bout à 221° et, à 0° sa densité est de 0,9491.

Il se saponifie rapidement sous l'influence de la potasse, en donnant le sel de potassium correspondant. Ce sont bien là les caractères d'un acide vrai; de plus, pour achever la démonstration, il suffit d'ajouter qu'en présence d'une trace d'alcali, il perd de l'acide carbonique et donne, en même temps, un carbure cyclique: le campholène.

L'acide pur distille à 247-248°, presque sans altération, sous la pression ordinaire. Il prend cependant, dans cette opération, une odeur de térébenthine, due à la formation d'une petite quantité de campholène. Cette odeur indique un commencement de décomposition, l'acide pur étant sensiblement inodore.

Sous pression réduite, il distille, sans altération, à 185°, sous 120 millimètres et vers 147°, sous 20 millimètres.

L'acide actif soumis pendant quarante-huit heures à l'ébullition avec une solution alcoolique de potasse ne donne pas d'acide solide.

Cet acide correspond bien à l'amide inactif, fusible à 85°, car on peut y revenir.

Pour cela, on dissout l'acide dans l'oxyde d'éthyle, on le sature de gaz ammoniac sec, puis on évapore l'éther et l'on introduit la masse sèche dans des tubes que l'on scelle. On chauffe alors à 250-280°. Le sel ammoniacal se transforme dans ces conditions, en majeure partie, en amide.

Il suffit de reprendre le résidu par l'eau bouillante pour voir se déposer les fines aiguilles de l'amide inactif, fusibles à 85°.

J'ai voulu transformer l'éther campholénique en amide, en opérant avec une solution alcoolique d'ammoniaque, mais je n'ai obtenu aucun résultat en chauffant, en tubes scellés, un pareil mélange, à une température voisine de 200°.

En solution dans l'éther de pétrole, l'acide campholénique fixe 1 molécule d'acide iodhydrique et donne un acide cristallisé, fusible à 66°.

Cet acide iodé, abandonné à l'air humide ou traité par l'eau, donne naissance à l'oxyacide inactif, fusible à 96°, qui se transforme à froid, en présence d'acide sulfurique étendu, ou à chaud en l'absence de ce dernier, en lactone inactive $C^{10}H^{16}O^{2}$, fusible à 30°. L'acide campholénique dont nous venons de parler est inactif sur la lumière polarisée.

Passage de l'acide actif à l'acide inactif. — De même que l'on peut réaliser le passage de l'amide actif à l'amide inactif, de même l'on peut transformer l'acide actif en acide inactif. Pour cela, il suffit de passer par l'éther éthylique.

Si l'on dissout l'acide actif dans l'alcool absolu et si l'on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique, l'acide s'éthérifie, mais le composé obtenu a subi une transformation ; il ne correspond point à l'acide actif. En effet, saponifié, il donne l'acide fusible à 53°.

On peut cependant obtenir les éthers de l'acide actif ; il suffit, en effet, de chauffer le sel de sodium de cet acide avec les iodures alcooliques, en présence de l'alcool.

Le campholénate d'éthyle actif bout vers 225°.

Le campholénate d'éthyle inactif bout vers 221° et, à 0°, sa densité est de 0,9491.

En voyant cette transformation s'opérer si simplement, je me

suis demandé si l'acide inactif n'était pas simplement le racémique de l'acide actif. Quoique cependant la racémisation ne s'effectue généralement pas sous l'influence de l'acide chlorhydrique, par exemple dans la séparation des alcools amyliques.

J'ai essayé le dédoublement en combinant l'acide soit avec la strychnine, soit avec la cinchonine.

Le campholénate de strychnine a bien cristallisé en solution hydroalcoolique en longues aiguilles, à point de fusion très élevé. Le campholénate de cinchonine qui, dans la plupart des dissolvants, se précipitait huileux, a donné, dans un mélange d'eau, d'alcool et d'acétone, de très belles houppes cristallines, fusibles à 195-200° en se décomposant; mais ces deux sels ont régénéré l'acide, fusible à 53°, qui dès lors n'a pas été dédoublé.

Cette expérience négative n'implique pas nécessairement que l'acide fusible à 53° ne soit pas la forme racémique de l'acide campholénique actif. J'ai tenté, en ayant recours à l'obligeance de M. Le Bel, de le dédoubler au moyen des moisissures ou des bactéries, mais ni les unes ni les autres ne se développent bien en présence de cet acide et ne donnent de belles cultures.

Campholènes. — Lorsqu'on soumet à la distillation prolongée l'acide campholénique inactif, il se décompose en dégageant de l'acide carbonique et en fournissant un nouveau carbure C^9H^{16}, le campholène.

Le dédoublement est facilité par l'addition d'une trace de sodium.

Si l'on opère avec l'acide actif, le dédoublement, même en présence de sodium, est beaucoup plus long, et le rendement n'atteint pas, à beaucoup près, celui fourni par l'acide inactif, mais le campholène produit est identique.

Pour préparer le campholène, on introduit l'acide campholénique dans un ballon muni d'un long col, avec environ 5 centigrammes de sodium. L'on chauffe de façon que le campholène formé distille goutte à goutte. On est obligé pour cela de chauffer l'acide de 235 à 240°.

Le poids de carbure obtenu représente environ 90 0/0 du rendement théorique. Avec 100 grammes d'acide, on a obtenu 60 grammes de carbure, ce qui fait 93 0/0.

Le carbure passé à la distillation est lavé avec de la soude étendue, puis séché sur le chlorure de calcium. Il bout de premier jet, si la préparation a été bien conduite, à 135°,5, sous 755 millimètres. Sa densité est de 0,8134 à 0°.

Il est inactif sur la lumière polarisée.

Il possède une odeur nette de térébenthine.

Il ne se combine pas au brome sans dégager d'acide bromhydrique, même si l'on opère en solution chloroformique refroidie. Le brome est absorbé avec énergie, mais il se dégage de suite de l'acide bromhydrique. L'acide iodhydrique s'y combine avec dégagement de chaleur et donne un composé cristallisé, fusible vers 61° en tube fermé. Ce dérivé iodé est très altérable et perd peu à peu de l'acide iodhydrique à l'air, et instantanément en présence de l'eau.

Lavé avec un alcali, il ne régénère pas le carbure primitif, mais un isomère que je désigne sous le nom d'*isocampholène*. Celui-ci bout à 134° et a pour densité à 0°, 0,8117. Il possède une odeur légèrement différente de celle du carbure précédent et rappelant, en même temps que l'odeur de térébenthine, celle de moisi.

Traité par l'acide iodhydrique, il régénère un iodhydrate identique à l'iodhydrate primitif.

On pourrait se demander si ces deux campholènes ne sont pas identiques, et admettre que l'acide iodhydrique n'a pas produit d'isomérisation. Les propriétés physiques très voisines pourraient jusqu'à un certain point légitimer cette façon de voir. Mais l'action du chlorure de nitrosyle permet de distinguer nettement les deux campholènes ; en effet, tandis que l'isocampholène donne un nitrosochlorure solide, d'un beau bleu, le campholène primitif ne le donne pas. On sait que le chlorure de nitrosyle réagit sur les hydrures benzéniques possédant une fonction éthylénique dans le noyau, en donnant de beaux composés bleus cristallisés et ne donne rien avec les corps possédant des fonctions éthyléniques en dehors de ce noyau (Baeyer). J'ai utilisé, pour faire cette réaction, l'azotite de sodium et l'acide chlorhydrique, suivant la méthode indiquée par M. Maquenne (*Ann. Chim. Phys.*, 6° série, t. **28**, p. 271).

Ces diverses propriétés et cette réaction m'ont permis d'identifier l'isocampholène avec celui obtenu par M. Guerbet en partant de l'acide campholénique (Guerbet, *Ann. Chim. Phys.*, 7° série, t. **4**, p. 337).

Identification du campholène de l'acide actif avec le campholène de l'acide inactif. — Comme je l'ai dit, la décomposition de l'acide actif est beaucoup plus difficile et les rendements sont bien inférieurs ; de plus, le campholène, probablement à cause de la durée de l'opération, ne présente plus la fixité du point d'ébullition de celui obtenu en partant de l'acide inactif. Il se forme probablement

une polymérisation. Celle-ci s'effectuant, du reste, lentement à la température ordinaire.

Quoi qu'il en soit, le point fixe du carbure, après rectification, est à 134-135°. A 0°, sa densité a été trouvée égale à 0,8128, dans une expérience, et à 0,8132, dans une autre. Il ne donne pas en opérant bien à froid, de nitrosochlorure bleu solide. Il fournit un iodhydrate fusible vers 61°.

Ces différents caractères permettent de l'identifier au campholène de l'acide campholénique inactif.

Essais de passage des dérivés campholéniques à la série saturée correspondante. — J'ai essayé, et je le dis de suite, sans succès, de passer des acides et des lactones aux acides saturés correspondants ; je relaterai ici en peu de mots, mes expériences, car il me paraît y avoir là quelque chose de spécial; j'avais fondé sur l'obtention de ces corps saturés l'espoir de remonter, par déshydratation, au camphre, et je voulais, de plus, voir si le produit d'hydrogénation était identique à l'acide campholique, ce qui me paraît bien improbable, étant donné la façon de se comporter de ce corps.

J'ai essayé d'abord d'hydrogéner les lactones en solution alcoolique, par le sodium et l'amalgame de sodium.

On a employé pour cela deux fois la quantité théorique de sodium ou d'amalgame de sodium ; une fois la réaction terminée, on a distillé l'alcool, puis acidulé par l'acide chlorhydrique et épuisé à l'éther qu'on a ensuite distillé.

Le résidu obtenu, chauffé à 100°, pour retransformer en lactone l'acide alcool obtenu, n'a pas cédé d'acide au bicarbonate de sodium en liqueur aqueuse; il ne s'était donc pas formé d'acide à fonction simple.

Le zinc et l'acide acétique en solution alcoolique n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Les lactones sont solubles dans l'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée. Le cuivre, dans ces conditions, dégage de l'hydrogène avec régularité, en donnant, comme l'on sait, de l'iodure cuivreux. Le produit de l'hydrogénation n'a fourni qu'une trace d'un corps réduisant la liqueur de Fehling, probablement à fonction aldéhydique.

Les acides traités dans les mêmes conditions, en liqueur alcaline aqueuse ou en solution benzénique, en présence de liqueur aqueuse acide, ne se sont pas hydrogénés.

La voie synthétique paraissant fermée, j'ai oxydé l'acide campholénique inactif, pour arriver à la constitution par la voie analytique : c'est ce qui fera l'objet d'un prochain mémoire.

N° 149. — Sur la non-existence de la stéréoisomérie dans les dérivés aminobuténédioïques; par M. R. THOMAS-MAMERT.

Dans un travail antérieur, publié dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. **11**, p. 480), nous décrivions un aminofumarate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}CH \\ \qquad \| \\ AzH^2\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array},$$

liquide bouillant vers 144° sous $2^{cm},5$, que nous obtenions à côté du chlorofumaramate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} COAzH^2\text{-}CH \\ \qquad \| \\ Cl\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}CH \\ \qquad \| \\ Cl\text{-}C\text{-}COAzH^2 \end{array}.$$

corps rhomboédrique fondant à 101°. Nous mentionnions dans cette note la description faite par Claus et Vœller (*Ber.*, t. **14**, p. 151) d'un aminobutènedioate d'éthyle fondant à 100°, qui ne pouvait être alors que l'aminomaléate. Nous avons donc effectué des expériences sur l'éther chloromaléique, en vue de retrouver le corps de Claus.

L'éther chloromaléique dont nous nous sommes servis a été préparé de la manière que nous allons décrire.

Préparation de l'anhydride chloromaléique. — On chauffe au bain d'huile à 200°, dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant, 100 grammes d'acide chlorofumarique bien sec fondant à 190° et 35 grammes d'oxychlorure de phosphore. Quand l'acide chlorhydrique cesse de se dégager, on retire la cornue du bain d'huile, on l'essuie, et on distille son contenu à feu nu. Le produit qui passe est redistillé sur un peu d'acide chlorofumarique. On a ainsi un liquide qu'on met dans le vide à côté de fragments de potasse. Bientôt tout se solidifie. L'anhydride ainsi obtenu fond à 32-33°. Perkin indique 34° pour l'anhydride pur. Les rendements, par cette méthode, sont excellents.

On peut opérer aussi au moyen du chlorure de chlorofumaryle obtenu par le perchlorure de phosphore et l'acide tartrique. Il faut employer du chlorure pur, distillé dans le vide, où il passe de 100° à 105° sous 5 centimètres de pression. On ajoute peu à peu avec un entonnoir à robinet une molécule d'eau à une molécule de chlorure placée dans une cornue chauffée au bain d'huile à 125°, et munie d'un très bon réfrigérant à reflux. Chaque goutte produit une vive réaction. Quand toute l'eau est ajoutée, on chauffe à 200°

jusqu'à cessation du dégagement de HCl, et on termine comme plus haut. Les rendements sont un peu moins bons.

Préparation du chloromaléate d'éthyle. — L'anhydride obtenu par l'une de ces deux méthodes est dissous dans 2 à 3 fois son poids d'alcool absolu. On y ajoute moitié de son poids environ d'acide sulfurique. L'éthérification commence aussitôt avec une grande élévation de température. On la termine en chauffant quelques heures au réfrigérant ascendant. On précipite ensuite l'éther par de l'eau, on le lave au carbonate de potasse, puis à l'eau et on le dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique, car le chlorure de calcium ou le carbonate de potasse sec donnent des émulsions. L'éther est ainsi très pur et incolore. Nous n'avons pas voulu le distiller dans la crainte d'une transformation. C'est un liquide huileux, d'odeur légèrement poivrée, assez différente de celle du chlorofumarate.

Nous avons fait agir sur lui de l'ammoniaque alcoolique absolue renfermant 6 grammes à 6^{gr},50 de gaz par 100 centimètres cubes.

Action d'une molécule d'ammoniaque et d'une molécule d'éther chloromaléique. — Nous pensions avoir ainsi la réaction :

$$\begin{array}{l}Cl\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5\\ \Vert\\ CH\text{-}CO^2C^2H^5\end{array} + AzH^3 = \begin{array}{l}Cl\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5\\ \Vert\\ CH\text{-}COAzH^2\end{array} + C^2H^5.OH,$$

et obtenir par conséquent du chloromaléamate. Nous avons donc mis dans de petites bouteilles à l'émeri 1 gramme de chloromaléate d'éthyle et 1^{cc},3 d'ammoniaque alcoolique à 6,5 0/0, soit une molécule de chaque corps réagissant. Au bout de trois jours, nous avons ouvert les flacons et constaté la disparition totale de l'ammoniaque. Nous avons alors dosé le chlore enlevé au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent. On trouve ainsi :

Cl enlevé 0,0816

Or le chlore contenu dans un gramme de chloromaléate est égal à 0,171 dont la moitié, 0,0855 est sensiblement égale au chlore libéré. Si la réaction attendue avait eu lieu, il n'y aurait pas eu du tout de chlore enlevé.

Par conséquent l'ammoniaque a été tout entière employée à enlever le chlore. Elle n'a pas touché au groupe oxéthyle, et n'a agi que sur la moitié de l'éther mis en expérience, en donnant de prime abord la réaction :

$$CO^2C^2H^5\text{-}CCl{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5 + 2AzH^3 = CO^2C^2H^5\text{-}C(AzH^2){=}CH\text{-}CO^2C^2H^5 + AzH^4Cl.$$

Action de deux molécules d'ammoniaque sur une molécule de chloromaléate. — En faisant le même essai quantitatif que précédemment, mais avec 2^{cc},6 de notre ammoniaque, nous avons trouvé 0,16 de chlore enlevé au lieu de 0,171. On peut donc admettre que tout le chlore a été sensiblement arraché.

Nous avons alors opéré plus en grand sur 100 grammes à la fois d'éther chloromaléique et 260 centimètres cubes d'ammoniaque alcoolique à 6,5 0/0. La réaction a été faite entièrement à la température ordinaire et a exigé 5 à 6 jours pour être complète. Au bout de ce temps, nous avons séparé par essorage le chlorhydrate d'ammoniaque formé, de poids sensiblement égal au poids voulu. Nous avons mis la solution alcoolique à évaporer à l'air, puis dans le vide, à la température ordinaire, pour éviter toute transformation. Il reste une huile brun rouge, qu'on lave plusieurs fois à l'eau. Elle se décolore à peu près complètement. On la sépare et on la sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Cette huile, non distillée, même dans le vide, pour éviter toutes les transformations possibles, donne à l'analyse des chiffres très voisins de ceux de l'aminobutènedioate d'éthyle. Elle n'est évidemment pas tout à fait pure, mais avant de la distiller, nous avons voulu la comparer à l'aminofumarate, auquel elle nous a paru de suite identique.

Nous avons examiné l'action de l'acétate de cuivre. Elle a fourni, comme pour l'aminofumarate, du cuprooxalacétate d'éthyle. Pour comparer la quantité formée de ce corps avec celle qui provient d'un même poids d'aminofumarate, nous avons mis dans un premier tube d'essai :

	cc
Aminobutènedioate dérivé du chlorofumarate ..	0,5
Solution d'acétate de cuivre	10
Alcool à 95°	10
Acide acétique ordinaire	1

Dans un second tube, nous avons mis 0^{cc},5 d'éther aminé dérivé du chloromaléate avec les mêmes proportions des autres réactifs. On a trouvé pour le premier tube 0,50 de cuprooxalacétate et 0,48 pour le second, soit sensiblement la même quantité.

L'ammoniaque aqueuse donne par enlèvement d'un oxéthyle, le même aminobutèneamidoate d'éthyle que nous étudions dans la note suivante.

L'identité de l'aminofumarate et du dérivé obtenu au moyen du chlorofumarate ainsi établie, nous avons distillé notre produit. Il passe à 144-145° sous 2^{cm},5, en ne donnant presque aucun résidu,

tandis que le même corps brut dérivé du chlorofumarate laisse dans le ballon un abondant dépôt noir épais.

Action de trois molécules d'ammoniaque sur une molécule de chloromaléate. — Nous avons encore essayé dans de petits flacons l'action de $3AzH^3$ sur une molécule de chloromaléate. Même au bout de six jours l'odeur d'ammoniaque persiste. En dosant ce qui reste de ce gaz, on trouve que c'est très exactement le tiers de la quantité primitive. L'action de l'ammoniaque alcoolique à froid se borne donc uniquement à l'enlèvement du chlore, les groupes oxéthyles étant inattaquables dans ces conditions.

En résumé, le chlorofumarate et le chloromaléate d'éthyle nous ont fourni le même aminobuténedioate d'éthyle bouillant à 144-145° sous $2^{cm},5$. Nous n'avons trouvé dans aucun cas le corps signalé par Claus et Vœller comme fondant à 100°. Devant ce résultat contradictoire avec celui des auteurs cités, nous avons encore repris avec le plus grand soin l'étude de l'action de l'ammoniaque sur le chlorofumarate. Seulement, au lieu du produit de l'action du chlorure de chlorofumaryle brut sur l'alcool, nous avons employé du chlorofumarate d'éthyle absolument pur, dérivé d'acide chlorofumarique fondant à 190°. En outre, nous nous sommes servi d'une ammoniaque alcoolique très diluée, à 3 0/0, pour diminuer les chances de transformation.

Nous avons d'abord étudié la réaction en dosant le chlore arraché avec une solution titrée d'argent, comme pour le chloromaléate. En employant une molécule d'ammoniaque et une de chlorofumarate à froid, on trouve que l'ammoniaque agit à la fois en enlevant le chlore et l'oxéthyle, mais dans des molécules différentes. C'est-à-dire que l'on a à la fois les deux réactions:

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}Cl \\ \quad \| \\ \quad CH\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} + AzH^3 = \begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}Cl \\ \quad \| \\ \quad CH\text{-}COAzH^2 \end{array} + C^2H^5.OH,$$

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}Cl \\ \quad \| \\ \quad CH\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} + 2AzH^3 = \begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}AzH^2 \\ \quad \| \\ \quad CH\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} + AzH^4Cl.$$

La première se produit sur 16 0/0 de l'éther, la seconde sur 42 0/0; e reste du chlorofumarate demeure inaltéré.

En employant deux molécules d'ammoniaque on trouve que 72 0/0 seulement de l'éther a son chlore enlevé. Le reste donne du chlorofumaramate ou d'autres produits plus azotés.

Avec trois molécules d'ammoniaque, même au bout de dix jours, à la température ordinaire, il reste à très peu près un tiers de

l'ammoniaque inutilisé (0,07 pour 0,25 d'ammoniaque et 1 gr. d'éther employés). Ici, pour faciliter l'action, nous avons pourtant employé de l'ammoniaque à 6,5 0/0. On trouve d'ailleurs que 0.14 de chlore ont été enlevés sur les 0.17 contenus dans 1 gramme de chlorofumarate. Ce résultat de la non utilisation de la troisième molécule ammoniacale est contraire au mémoire de Claus, qui affirme que dans ces conditions on a rapidement une action totale et formation en quantité théorique d'un aminofumaramate fusible à 65°. Peut-être cette action a-t-elle lieu au bout d'un temps très long. Nous l'essayons en ce moment.

Dans une opération faite sur 100 grammes de chlorofumarate et 2 molécules d'ammoniaque à 3 0/0, nous avons soigneusement examiné les produits. Pour éviter toute transformation par élévation de température, nous avons évaporé l'alcool dans le vide sur l'acide sulfurique. Les seuls produits que nous ayons trouvés sont :

1° Une grande quantité d'aminofumarate bouillant à 144°.

2° Une quantité importante de chlorofumaramate fondant à 101°.

3° Une très faible quantité d'un produit en aiguilles, très difficile à séparer, fondant vers 62°. Il n'y en a guère que des traces de formées. Ces résultats confirment nos recherches précédentes.

Résultats généraux et discussion de la formule. — Nous voyons donc définitivement que le chlorofumarate et le chloromaléate d'éthyle donnent un seul et même aminobutènedioate d'éthyle :

$$CO^2C^2H^5\text{-}C(AzH^2)=CH\text{-}CO^2C^2H^5.$$

Les dérivés aminobutènedioïques ne présenteraient donc pas la stéréoisomérie (1). — Ceci n'est pas sans exemple. Tandis que les deux acides β-chlorocrotoniques stéréoisomères :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}Cl \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2H \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} Cl\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2H \end{matrix},$$

donnent par le mercaptide de sodium deux éthers β-thioéthylcrotoniques stéréoisomères :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}S.C^2H^5 \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} C^2H^5.S\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{matrix},$$

(1) Nous avons dès à présent constaté que le chloromaléate d'éthyle donne par l'ammoniaque aqueuse la même aminobutènediamide que nous avons obtenue au moyen de chlorofumarate (*C. R.*, t. 117, p. 167

ainsi que l'a trouvé Authenrieth (*Lieb. Ann.* t. **254**, p. **235**), il n'y a qu'un seul acide β-oxéthylcrotonique :

$$CH^3\text{-}C(OC^2H^5)=CH\text{-}CO^2H$$

quel que soit le stéréoisomère duquel on est parti (Friedrich. *Lieb. Ann.*, t. **219**, p. **328**).

Dans la série butènedioïque, tous les efforts pour obtenir deux acides diméthyl ou diéthylbutènedioïques sont restés vains.

Quelle formule convient-il alors de donner à l'aminobutènedioate d'éthyle ? En le considérant comme un iminobutanedioate :

$$CO^2C^2H^5\text{-}\underset{\underset{AzH}{\parallel}}{C}\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \quad ,$$

obtenu par tautomérisation immédiate du dérivé butènedioïque d'abord formé, on rendrait compte de sa production à partir du chloromaléate et du chlorofumarate d'éthyle.

Nous croyons devoir rejeter cette formule, car la diéthylamine $(C^2H^5.)^2AzH$, qui, ne se prêtant pas à cette tautomérisation, devrait donner deux dérivés différents avec ces éthers, nous paraît jusqu'ici n'en donner aussi qu'un. Ceci fera l'objet d'une note subséquente. Remarquons d'ailleurs que la tautomérie ne rendrait pas compte de l'existence d'un unique acide β-oxéthylcrotonique.

Il n'y a que l'hypothèse de Werner (*Vierteljahrschrift der Züricher naturforschenden Gess.*, t. **36**, p. **14**) qui puisse à notre avis expliquer au moins momentanément ces faits. Il envisage en substance la double liaison du carbone comme due à une attraction dont l'une des composantes n'a pas d'action directrice sur le système; c'est celle qui constitue la simple liaison dans les corps saturés. La seconde au contraire a une action directrice qui s'oppose au changement de configuration spatiale du système. C'est à cause d'elle que deux isomères stéréochimiques sont possibles, bien que, par suite des attractions des radicaux unis au carbone, l'un de ces isomères soit évidemment plus stable. Mais à notre avis, cette force directrice est nécessairement limitée et doit être dépassée dans certains cas par l'attraction réciproque ou la répulsion des groupes. Alors un seul isomère stéréochimique, satisfaisant à ces attractions ou répulsions réciproques, sera possible, sans qu'il y ait lieu d'admettre pour expliquer ce fait des transformations compliquées et contraires aux faits.

La forme stéréochimique seule stable sera alors celle qui satisfait les attractions internes des groupes unis aux deux carbones de

la double liaison. Dans le cas actuel, ce sera sans doute celle de l'aminofumarate :

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}AzH^2 \\ \qquad\quad \| \\ \qquad H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array},$$

à cause de l'attraction de AzH^2 et du carboxyle. Nous avions donné dans une autre note d'autres raisons qui nous semblent militer en faveur de cette formule. Mais nous ne voudrions pas encore être tout à fait affirmatif à ce sujet.

On s'expliquerait, avec la forme fumaroïde, comment, ainsi que nous allons le voir, l'ammoniaque ne donne avec aucun de ces composés des dérivés imidés tels que :

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH\text{-}CO \\ \qquad\qquad \| \qquad\quad >AzH. \\ AzH^2\text{-}C\text{—}CO \end{array}$$

La seule objection jusqu'ici serait la formation beaucoup plus régulière de l'aminobutènedioate d'éthyle à partir du chloromaléate. Mais cela pourrait tenir seulement à ce que l'ammoniaque agit sur cet éther sans toucher à l'oxéthyle, ainsi que nous l'avons vu, tandis qu'agissant sur le chlorofumarate il enlève en même temps un oxéthyle et diminue ainsi le rendement en corps aminé.

N° 150. — Sur les aminobutèneamidoates d'éthyle; par M. R. THOMAS-MAMERT.

Action de l'ammoniaque alcoolique sur le chlorofumaramate d'éthyle. — Nous avons examiné l'action de l'ammoniaque alcoolique absolue sur le corps :

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}Cl \\ \qquad\quad \| \\ \qquad H\text{-}C\text{-}COAzH^2 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} COAzH^2\text{-}C\text{-}Cl \\ \qquad\quad \| \\ \qquad H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array},$$

fusible à 101° et obtenu comme nous l'avons indiqué dans nos notes précédentes. Pour cela, nous avons chauffé à 100° pendant vingt-quatre heures environ, en tubes scellés, une molécule de chlorofumaramate et deux molécules d'ammoniaque en solution à 6 0/0. Au bout de ce temps, l'ammoniaque a disparu à très peu près entièrement. Dans chaque tube se trouve un culot cristallin surmonté d'une liqueur brun rouge foncé baignant des cristaux.

Le culot cristallin est formé de chlorofumaramate inaltéré fusible à 101°.

Les cristaux baignés par la liqueur sont constitués par un

mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'un peu d'aminofumaramide, fusible à 188°,

$$\begin{array}{l} COAzH^2\text{-}C\text{-}AzH^2 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad\;\; CH\text{-}COAzH^2 \end{array}.$$

Quant à la liqueur brune, nous l'avons laissée huit à dix jours avec du noir animal, après toutefois l'avoir étendue d'alcool. Elle se décolore en grande partie. On l'évapore alors dans le vide sur l'acide sulfurique. Il reste une masse cristalline brun-rouge, poisseuse. On l'épuise avec beaucoup de benzine bouillante. Celle-ci laisse un corps brun-rouge résineux, poisseux vers 80°, que nous avons laissé de côté. Quant à la solution benzénique, elle abandonne par refroidissement un mélange cristallin à peine coloré en jaune clair. Ce mélange est ensuite traité par l'éther. On le dédouble ainsi en un corps assez soluble dans ce dissolvant et un corps très peu soluble.

Le corps soluble est redissous dans l'alcool méthylique qu'on additionne d'eau. Il cristallise alors en prismes barbelés formés d'hexagones imbriqués les uns sur les autres.

Le corps peu soluble est redissous dans l'eau chaude. Par refroidissement du liquide jaune assez foncé ainsi obtenu, il se dépose en magnifiques prismes allongés ressemblant à de la dinitrobenzine. Ils sont à peine colorés en jaune.

Corps peu soluble. Aminofumaramate d'éthyle. — Le corps peu soluble ainsi séparé fond à 139°,5. Il est très peu soluble dans l'éther, dans la benzine, dans l'eau froide. Il se dissout mieux dans l'eau bouillante, mais semble s'y altérer car la liqueur brunit rapidement.

L'analyse indique un aminofumaramate d'éthyle

$$\begin{array}{l} COAzH^2\text{-}C\text{-}AzH^2 \\ \quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\; H\text{-}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}C\text{-}AzH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad\; H\text{-}C\text{-}COAzH^2 \end{array},$$

On a en effet :

	Trouvé.	Calculé.
C	45.57 %	45.56 %
H	6.50	6.32
Az (Dumas)	18.00	17.85

Action du sulfate de cuivre. — Si à la dissolution de ce corps dans l'eau chaude on ajoute une solution de sulfate de cuivre, on voit le mélange se troubler rapidement. Un sel vert clair se dépose en abondance, qu'on sépare sur un filtre et qu'on lave à l'eau. Dans

la liqueur filtrée, on peut constater la présence de quantités importantes de sulfate d'ammoniaque. Quant au sel vert, c'est du cuprooxalacétamate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} COAzH^2\text{-}CO \qquad CO\text{-}COAzH^2 \\ CO^2C^2H^5\text{-}CH\text{-}Cu\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}$$

ou

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5\text{-}CO \qquad CO\text{-}CO^2C^2H^5 \\ COAzH^2\text{-}CH\text{-}Cu\text{-}CH\text{-}COAzH^2 \end{array}$$

fourni d'après la réaction :

$$2[COOC^2H^5\text{-}C(AzH^2)=CH\text{-}COAzH^2] + SO^4Cu + 2H^2O$$

$$= \begin{array}{c} CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COAzH^2 \\ | \\ Cu \\ | \\ CO^2C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COAzH^2 \end{array} + SO^4(AzH^4)^2,$$

que nous avons déjà vu se produire pour l'aminofumarate d'éthyle, l'aminofumaramide et l'aminocrotonate d'éthyle, réaction qui semble, d'après cela, caractéristique de ce groupement.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Cu 0/0	16.60	16.83

Corps peu soluble dans l'éther. — Ce même corps peut être obtenu plus commodément et plus rapidement pur en faisant agir l'ammoniaque aqueuse sur l'aminofumarate bouillant à 144°. On abandonne pendant quatre à cinq jours, en agitant de temps en temps, le mélange d'aminofumarate et de 5 à 6 fois son poids d'ammoniaque ordinaire concentrée, placé dans des flacons bouchés et couchés pour augmenter la surface d'action. Au bout de ce temps, l'aminofumarate est transformé en une masse cristallisée, jaune. On sépare à la trompe; on lave le produit avec un peu d'eau; puis on le sèche, on le pulvérise et on le lave avec de la benzine qui enlève de l'aminofumarate non transformé. Le produit ainsi purifié est dissous dans l'alcool méthylique qu'on additionne d'eau et qu'on laisse évaporer à l'air.

On obtient ainsi des cristaux en forme de prismes barbelés formés par l'imbrication de tables hexagonales. Ils fondent à 118°,5, sont assez solubles dans l'alcool méthylique, extrêmement peu dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante. Ils ont une saveur sucrée très franche.

A l'analyse ils donnent les nombres correspondant à un aminobutèneamidoate isomère du précédent. On a en effet

	Trouvé.	Théorie.
C...........................	45.27 %	45.56 %
H...........................	6.59	6.32
Az (Dumas)......................	17.50	17.72

Les propriétés de ce corps sont très différentes de celles des dérivés que nous avons examinés jusqu'ici. Ainsi, en présence de sulfate de cuivre et d'acide acétique, il ne donne aucun précipité. En le faisant bouillir longuement avec de l'eau, il donne alors par l'acétate de cuivre un sel insoluble, mais qui provient de la saponification du groupement oxéthyle.

En traitant une molécule de cet aminobutèneamidoate en solution alcoolique par une molécule de potasse dissoute aussi dans l'alcool, on voit se former rapidement un sel potassique insoluble. Sa formation n'est accompagnée d'aucun dégagement d'ammoniaque. On le recueille et l'essore à la trompe, et on le fait recristalliser dans l'eau.

L'analyse correspond à la formule du sel :

$$CO.OK\text{-}C(AzH^2)=CH\text{-}COAzH^2$$

ou

$$CO.AzH^2\text{-}C(AzH^2)=CH\text{-}CO.OK.$$

On a en effet :

	Trouvé.	Théorie.
K 0/0........................	23.58	23.71

Ce sel est très soluble dans l'eau. Si on ajoute à sa solution de l'acétate ou du sulfate de Cu, on voit aussitôt se déposer un sel cuprique bleu. Il n'y a pas d'ailleurs d'enlèvement d'ammoniaque et l'on a ainsi simplement le sel correspondant au sel de potassium.

On a en effet :

	Trouvé.	Calculé.
Cu 0/0........................	19.40	19.75

Nous avions pensé être en présence de l'iminosuccinamate :



obtenu par Hell et Poliakow (*Ber.*, t. **26**, p. 645) et précédemment par Lehrfeld (*Ber.*, t. **14**, p. 1816), au moyen d'ammoniaque alcoolique et d'éther dibromosuccinique. Le corps de Hell est sucré et fond à 118°, ce qui le rapproche du nôtre. Mais nous n'avons pu, à

part cela, retrouver aucune des propriétés indiquées par ces auteurs pour ce corps, par exemple l'action caractéristique des acides.

Michaël (*Am. chem. Journ.*, 1887, p. 189), puis Reissert et Tiemann (*Ber.*, t. **19**, p. 626) et enfin Reissert seul, (*Ber.*, t. **26**, p. 1758) ont obtenu par l'action de l'aniline sur les acides dibromosuccinique, bromomaléique ou bromofumarique un corps fondant à 175° auquel Reissert donne la formule :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-Az-CH-CO}^2H \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; \text{CO-CH-AzH.}C^6H^5 \end{array}.$$

en se basant sur ce que traité par la potasse étendue, il donne du dianilinosuccinate de potassium :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-Az-CH-CO.OK} \\ \quad\quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; \text{CO-CH-AzH-}C^6H^5 \end{array} + 4KOH = \begin{array}{l} C^6H^5\text{-AzH-CH-CO.OK} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \text{OK-CO-CH-AzH-}C^6H^5 \end{array}.$$

Nous avions pensé d'après cela que le corps examiné était :

$$\begin{array}{l} \text{AzH-CH-CO.OC}^2H^5 \\ | \quad\quad\; | \\ \text{CO—CH-AzH}^2 \end{array}.$$

mais nous avons constaté que la potasse très étendue dégage soit à chaud soit à froid, une molécule d'ammoniaque par molécule de potasse fixée. Or, dans le cas de la formule précédente, on devrait avoir dans ces conditions un dégagement d'ammoniaque nul et formation du diaminosuccinate de potassium.

Nous faisons donc en ce moment toutes nos réserves sur la formule à donner à ce corps, et nous nous proposons de pousser à fond nos études pour y arriver.

N° 151. — Sur la triphényléthanone et la triphényléthanolone; par M. Maurice DELACRE.

J'ai étudié, il y a déjà quelques années, la constitution de la benzopinacoline β (1), et mes recherches sur ce sujet m'ont amené à cette conclusion que, contrairement aux idées généralement admises, ce corps possède la formule symétrique :

$$\underset{\diagdown\; O \;\diagup}{(C^6H^5)^2C\text{——}C(C^6H^5)^2},$$

et non la suivante :

$$(C^6H^5)^3.C.CO.C^6H^5;$$

(1) *Bull. de l'Acad. de Belgique*, 3ᵉ série, t. **20**, p. 99.

que c'est un oxyde et non une acétone. Quelle qu'ait été à ce moment la netteté de mes conclusions, j'avais pensé que la synthèse de la tétraphényléthanone leur apporterait un appui, sinon utile, du moins intéressant, et que l'étude de ce corps nouveau, comparée à celle de la benzopinacoline β, aurait constitué un chapitre des plus instructifs pour l'étude des transformations intra-moléculaires des pinacolines.

Mais mes efforts en vue de préparer la tétraphényléthanone ont, jusqu'à présent, échoué, et les mêmes déboires paraissent réservés aux chimistes qui s'occuperont de ce sujet, qu'à ceux qui ont essayé, avec plus ou moins de succès, de préparer le tétraphénylméthane. Cependant, je crois devoir publier dès aujourd'hui quelques résultats de mes premières recherches, désirant me réserver de poursuivre l'étude des corps nouveaux qui seront décrits dans cette note.

Triphényléthanone. — Il y a trois ans que j'ai préparé ce corps par une méthode aussi simple qu'avantageuse, par l'action de $CCl^3.COCl$ sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Au moment de ma petite communication au Congrès de Pau (1), j'ignorais que la triphényléthanone avait été isolée avant moi par M. O. Saint-Pierre qui a d'ailleurs eu la libéralité de m'en abandonner l'étude depuis, ce dont je le remercie vivement.

M. O. Saint-Pierre (2) a isolé ce corps en traitant par le chlorure de benzoyle le dérivé potassé du diphénylméthane; il se forme un dérivé benzoylé de la triphényléthanone que l'auteur représente par la formule $(C^6H^5)^2C{=}C{<}{\begin{smallmatrix}OC^6H^5\\COC^6H^5\end{smallmatrix}}$ et qui, traité par l'acide iodhydrique, donne $(C^6H^5)^2.CH.CO.C^6H^5$.

En essayant l'action de $CCl^3.COCl$ sur C^6H^6 en présence de chlorure d'aluminium, j'espérais obtenir la tétraphényléthanone, comme on obtient le triphénylméthane avec le chloroforme. Mais l'analogie existe bien plutôt entre la trichloracétophénone et CCl^4, le carbone du méthane étant, dans l'un et l'autre cas, en relation avec quatre radicaux d'un caractère négatif. Le tétrachlorure de carbone donne du triphénylméthane; avec $CCl^3.COH$ M. A. Combes (3) a obtenu $CHCl^2.CH(C^6H^5)^2$ (4), $CH^2Cl.CH(C^6H^5)^2$ et

(1) *Comptes rendus de l'Association française*, p. 181.

(2) *Bull.*, 3e série, p. 292; *Thèse de Paris*, série A, n° 182, p. 36.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. 12, p. 271.

(4) Que je dise en passant que j'ai obtenu un produit identique en faisant agir la benzine et le chlorure d'aluminium sur l'aldéhyde bichlorée. Le produit fond à 74° et a donné à l'analyse Cl 0/0 28.54 (méthode à la chaux) au lieu de 28.28 (calculé).

$CH(C^6H^5)^2.CH.(C^6H^5)^2$, mais pas de chaînon triphénylé; de même avec $CCl^3.COCl$ j'ai retiré uniquement $CH(C^6H^5)^2.CO.C^6H^5$.

La triphényléthanone se prépare en traitant 80 grammes de chlorure de trichloracétyle par 800 grammes de benzène et 240 grammes de chlorure d'aluminium. On chauffe au bain-marie, pendant environ deux heures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On distille le benzène, puis le résidu dans le vide; on retire de 200-300° une masse cristalline qui, redistillée, donne une soixantaine de grammes de produit cristallisé, puis une huile qui par distillation sous pression normale se décompose en donnant des produits bouillant sous 150°. La masse cristalline, soumise à plusieurs cristallisations dans l'acide acétique, a fourni environ 30 grammes de produit pur.

Ce sont des aiguilles blanches fondant à 135°, distillant à 270-280° (pr. 40 mm.). En voici l'analyse :

	I.	II.
Substance..................	0,1207	0,112

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
C.................	88.01 %	87.70 %	88.23 %
H................	6.13	6.05	5.88

La triphényléthanone agit sur l'hydroxylamine, mais seulement dans certaines circonstances qui m'ont paru intéressantes à étudier, et sur lesquelles je poursuis mes recherches. Je n'ai pu obtenir de combinaison avec la phénylhydrazine.

A un autre point de vue, cette acétone est un produit des plus intéressants, car elle possède la propriété précieuse d'avoir un atome d'hydrogène facilement remplaçable par les métaux alcalins. Les solutions, même diluées de 20 parties de benzène, agissent avec assez d'énergie sur le potassium et le sodium à la chaleur du bain-marie; le composé organo-métallique se dissout en donnant un solution jaune, puis rouge. Mais en faisant agir sur elle soit C^6H^5Br, soit C^6H^5I, je n'ai pas réussi à obtenir la tétraphényléthanone; en la chauffant à 150° avec le bromure, je n'ai recueilli que du triphénylméthane et un autre hydrocarbure qui paraît être le tétraphényléthylène.

Devant cet insuccès, j'ai essayé la préparation du dérivé monobromé qui répondrait suivant toute probabilité à la formule $(C^6H^5)CBr.CO.C^6H^5$ et dans laquelle j'espérais pouvoir substituer C^6H^5 à Br. Après quelques essais infructueux de bromuration de

la triphényléthanone fondue, ce qui paraît donner une fixation de plusieurs atomes d'hologène, j'ai reconnu que la préparation du monobromure est extrêmement aisée en solution sulfocarbonique.

Triphényléthanolone. — Ce corps se prépare avec la plus grande facilité et en quantités théoriques de la manière suivante. Sur une solution acétique de triphényléthanone on fait agir la quantité calculée de brome pur. L'absorption se fait tout de suite, et si les solutions sont très diluées, il n'y a pas de dégagement de HBr; la dilution est indispensable à la manifestation de ce phénomène apparent de simple fixation de Br^2 qui donnerait un appui à la formule carbinolique $(C^6H^5)^2C{=}C(OH).C^6H^5$. (1) Mais je suis bien plutôt tenté de croire à l'influence de la solubilité du gaz acide dans l'acide acétique, solubilité qui, comme on le sait, est minime.

On termine l'action du brome en chauffant au bain-marie, et on précipite le mélange par l'eau; il se dépose une huile, puis, par refroidissement, des houppes soyeuses; les deux sont de la triphényléthanolone pure :

$$(C^6H^5)^2CBr.CO.C^6H^5 + H^2O = (C^6H^5)^2.C(OH).CO.C^6H^5 + HBr.$$

Celle-ci se présente sous forme de houppes soyeuses très légères, peu solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool même à froid; elle fond à 84°.

Substance................................ 0,1093

	Trouvé.	Calculé.
C..........................	82.70	83.33
H..........................	6.26	5.55

La constitution de la triphényléthanolone est suffisament prouvée par la production de l'acétate et de l'oxime.

L'acétate a été obtenu en mélangeant $3^{gr},8$ de produit avec 25 grammes de chlorure d'acétyle; on chauffe un peu pour provoquer la réaction, et on abandonne pendant deux jours dans un ma-

(1) Je reviendrai sur l'étude de la tautomérie de ce composé, qui représente à mon sens un des cas les plus intéressants et les plus nets de ce genre de phénomène. Mais, à première vue, il me semble que le caractère du chaînon $>$CH- dû aux influences avoisinantes explique tout. On conçoit que l'hydrogène de la triphényléthanone $(C^6H^5)^2CH.CO.C^6H^5$ agisse comme celui d'un hydroxyle, alors que les influences des radicaux voisins étant plus puissantes, il agirait comme hydrogène acide.

tras ouvert; il s'est déposé de splendides cristaux vitreux qui, cristallisés deux fois dans l'alcool, fondent à 145-146°.

	I.	II.
Substance..................	0,1542	0,1744

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
C.................	79.69 %	79.81 %	80.00 %
H.................	5.95	6.06	5.45

L'oxime fond à 158°,5 et a donné, par la méthode Dumas :

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.......................	4.90	4.62

Triphénylbrométhanone $(C^6H^5)^2CBr.CO.C^6H^5$. — On l'obtient avec la plus grande facilité en ajoutant à une solution sulfocarbonique de $(C^6H^5)^2.CH.COC^6H^5$ la quantité calculée de brome pur. Le dégagement de HBr est immédiat. Il suffit de distiller le sulfure de carbone au bain-marie, et de faire cristalliser le résidu dans la ligroïne, pour avoir le bromure directement pur.

Ce sont de magnifiques aiguilles vitreuses et transparentes, la plupart du temps légèrement colorées mais qui paraissent normalement incolores; elles fondent à 97°. Le dosage du brome a donné par la méthode à la chaux :

	Trouvé.	Calculé.
Br 0/0.......................	23.21	22.79

Je ne suis pas parvenu à remplacer le brome de ce bromure par C^6H^5.

3gr,3 avec 1,70 de C^6H^5Br et 0,7 de sodium mélangé avec 7 centimètres cubes de benzène ont été chauffés pendant trois heures à 150-180°; il est aisé de séparer après la réaction la triphényléthanone, et il m'a été impossible de séparer d'autres produits. Le produit régénéré fond à 134-135° et cristallise de l'acide acétique en belles aiguilles qui ont donné à l'analyse, pour 0,1575 de substance :

	Trouvé.	Calculé.
C............................	88.34	88.23
H............................	6.22	5.88

La triphénylbrométhanone (5 grammes) traitée en solution dans 50 grammes de benzène, par 5 grammes de chlorure d'aluminium dégage de l'acide bromhydrique; mais on n'a pu retirer des pro-

duits de la réaction autre chose que la triphényléthanone régénérée. Il y a donc eu simple réduction, ce qui me parait intéressant pour l'interprétation des réactions Friedel-Crafts (1).

(Université de Gand, laboratoire de chimie analytique.)

N° 152. — Nouvelle préparation du glycérose ; par M. FONZES-DIACON.

D'après Renar, la glycérine électrolysée donne une liqueur qui, distillée et évaporée dans le vide, laisse un résidu blanc solide, l'aldéhyde glycérique.

D'après Hanriot, cette aldéhyde, préparée ainsi par Renar, ne serait autre qu'une polymérisation de l'aldéhyde formique, le trioxyméthylène.

Grimaux a obtenu l'aldéhyde glycérique, sans pouvoir l'isoler, dans l'oxydation de la glycérine par le noir de platine.

Enfin, Fischer et Taffel l'ont préparée en oxydant une dissolution aqueuse de glycérine par le brome en présence du carbonate de sodium ; ils ont pu l'isoler grâce à sa facile combinaison avec la phénylhydrazine.

J'ai pu obtenir tout récemment cette aldéhyde en déshydrogénant la glycérine anhydre par le bichlorure de mercure.

En étudiant le pouvoir dissolvant de la glycérine anhydre sur le bichlorure de mercure, j'ai été frappé de la rapide transformation de ce sel en chlorure mercureux, transformation qui est d'autant plus rapide et plus complète que l'on opère à plus haute température.

C'est ainsi qu'une dissolution glycérique de bichlorure de mercure, préparée à froid, portée à 100°, se trouble presque immédiatement par formation de calomel ; mais si on la chauffe au bain

(1) Sans vouloir entrer dans la discussion du mécanisme de cette réaction classique, je me permettrai de faire une remarque relative à la préparation du triphénylméthane. D'après les expériences de MM. Friedel et Crafts, il est certain que l'action du chlorure d'aluminium sur le triphénylméthane et le benzène donne du diphénylméthane; mais j'ajouterai que l'expérience m'a démontré, d'une façon incontestable, que la préparation du triphénylméthane insuffisamment prolongée fournit également des quantités très fortes de composé diphénylé. Il m'est même arrivé de ne recueillir que 50 grammes de tri pour 150 grammes de diphénylméthane, et chaque fois, en répétant l'expérience dans des conditions identiques, sauf en chauffant davantage, la proportion de diphénylméthane, diminuait fortement ou disparaissait presque. Chaque fois que, dans mon laboratoire, l'opération a été confiée à un novice, il a chauffé trop peu et obtenu de fortes proportions de diphénylméthane. Cette remarque concorde avec l'observation insérée dans ma note. A mon avis, elle n'est nullement en discordance avec l'observation de MM. Friedel et Crafts.

d'huile, vers 160° une réaction tumultueuse soulève toute la masse, le calomel se précipite en abondance et il distille une liqueur à propriétés fortement réductrices. C'est de cette liqueur que j'ai pu retirer le glycérose, ainsi que d'autres produits chlorés dont je poursuis l'étude.

Après sept à huit heures de distillation, on recueille environ la moitié du poids de la glycérine employée, d'une liqueur jaune, sirupeuse, à forte odeur d'acroléine, il reste dans la cornue une masse noire, solide à froid, criblée de gouttelettes de mercure, car le calomel lui-même a été complètement réduit.

La liqueur, débarrassée d'acroléine, dont elle ne renferme d'ailleurs que des traces, est neutralisée par le carbonate de sodium qui fixe l'acide chlorhydrique entraîné ; traitée par la benzine, elle lui cède des composés huileux chlorés dont je n'ai pas complètement déterminé la constitution. On obtient ainsi une liqueur aqueuse, jaune clair, sans action sur la lumière polarisée, donnant des miroirs métalliques avec le réactif de Tollens et réduisant énergiquement à froid la liqueur cupro-potassique.

Par le réactif de Fischer elle se trouble immédiatement et laisse bientôt surnager une huile brune qui, au bout de quelques jours, se concrète en une masse jaunâtre.

C'est là une osazone qu'on peut facilement purifier en la dissolvant dans une petite quantité d'alcool chaud et la précipitant par l'eau dans laquelle elle est à peu près insoluble. On obtient ainsi une poudre cristalline, faiblement colorée en jaune, formée de fines aiguilles enchevêtrées ; sa solubilité dans l'éther, la benzine, l'alcool, l'éther acétique, est très grande, elle est presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude. Son point de fusion, pris au bloc de Maquenne, est très exactement 131° ; c'est le point de fusion que Fischer a donné pour la phénylglycérosazone.

Les résultats analytiques confirment d'ailleurs cette opinion.

	Az trouvé 0/0.			
	I.	II.	III.	Az calculé 0/0.
Poids atomiques usuels	»	»	»	20.89
Poids atomiques de Claike ..	22.175	21.780	21.835	21.368

Donc le bichlorure de mercure, agissant à une température suffisamment élevée sur la glycérine anhydre, lui cède tout son chlore, qui s'empare de deux atomes d'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et du glycérose.

BIBLIOGRAPHIE.

Chimie du distillateur, *matières premières et produits de fabrication;* par **M. P. GUICHARD**, ancien chimiste de distillerie, membre de la Société chimique de Paris.

L'auteur s'est proposé, dans ce nouvel ouvrage, de mettre à la portée des industriels, sous une forme aussi simple que complète, les travaux français ou étrangers concernant l'art du distillateur.

Partant de ce point de vue que les principes utilisés dans cette industrie font surtout partie du groupe des sucres et de leurs dérivés, M. Guichard fait l'histoire détaillée de ces composés, telle qu'elle résulte des travaux les plus récents. Il donne les caractères analytiques des substances appartenant à ce groupe et insiste principalement sur les meilleures méthodes de dosage qui leur sont applicables. Les matières premières, telles que l'eau, les charbons, les céréales, les pommes de terre, les betteraves, employées par le distillateur, sont ensuite passées en revue et étudiées sur tous les points essentiels : examen de l'eau, culture des plantes, analyse des produits, etc.

Pour faciliter les recherches futures, M. Guichard a eu soin d'indiquer, dans la partie chimique, en même temps que le langage scientifique courant, la nouvelle nomenclature déjà adoptée par un grand nombre d'auteurs.

Rédigé avec une compétence spéciale, renfermant de nombreuses observations personnelles, qui sont le fruit d'une longue pratique, cet ouvrage intéressera certainement les chimistes et les industriels.

A. DESGREZ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 153. — Considérations générales sur les points de fusion des acides de la série grasse; par M. G. MASSOL.

Me proposant d'effectuer des recherches thermiques sur les acides normaux de la série grasse, j'avais pensé qu'il serait bon d'opérer à des températures également distantes des points de fusion et d'ébullition de chaque acide, en quelque sorte à des températures correspondantes. Dans ce but, j'avais porté sur du papier quadrillé, en abscisses, les poids moléculaires, en ordonnées, les températures. Je pensais obtenir ainsi deux courbes sinon parallèles, du moins ayant la même allure, et tracer le lieu des points équidistants pour chaque acide, ce qui m'eût donné la courbe des températures que j'appellerai correspondantes.

Les courbes des points d'ébullition à la pression de 760 millimètres pour les dix premiers termes C^1-C^{10} et celle des points d'ébullition à 100 millimètres de pression pour les acides C^{10} à C^{19}, sont suffisamment régulières et représentent la loi de Kopp; mais il n'en est pas de même pour les points de fusion. En prenant l'acide formique comme point de départ, la température de fusion s'élève pour l'acide acétique, s'abaisse pour l'acide propionique, remonte pour l'acide butyrique, et ainsi de suite, avec une alternance remarquable et telle qu'un acide à nombre pair d'atomes de carbone fond à une température plus élevée que l'acide à nombre impair d'atomes de carbone qui le précède immédiatement. Cette alternance dans les points de fusion n'est pas nouvelle : indiquée par M. Jungfleisch (1) pour les dérivés chlorés de la benzine, elle fut signalée pour les acides gras par Bæyer en 1877 (2), qui publia le tableau suivant, en négligeant le premier terme, l'acide formique.

(1) JUNGFLEICH, *Comptes rendus*, t. 62, p. 635.
(2) BÆYER, *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 30, p.

FORMULES.	ACIDES.	POINT de fusion.	FORMULES.	ACIDES.	POINT de fusion.
$C^2H^4O^2$	Acétique........	+17°	$C^3H^6O^2$	Propionique (1)..	−21°
$C^4H^8O^2$.......	Butyrique.......	0	$C^5H^{10}O^2$......	Valérique (1)....	−10
$C^6H^{12}O^2$......	Caproïque	− 2	$C^7H^{14}O^2$......	Œnanthylique ...	−10,5
$C^8H^{16}O^2$......	Caprylique	+16	$C^9H^{18}O^2$......	Pélargonique....	+12
$C^{10}H^{20}O^2$.....	Caprique	+30			

(1) Ne se solidifie pas à — 30°.

Si l'on porte ces températures sur du papier quadrillé, ainsi que je l'ai dit plus haut, et qu'on relie les points de fusion correspondant aux acides à nombre pair d'atomes de carbone, l'on obtient une courbe très régulière, les acides C^2 et C^8 fondant sensiblement à la même température (+ 16° et + 17°), ainsi que les acides C^4 et C^6 (0° et + 2°). Pour les acides à nombre impair d'atomes de carbone, il était nécessaire de déterminer les points de fusion des acides propionique et valérique normal qui n'avaient pas encore été solidifiés ; c'est ce que j'ai fait (1) : j'ai trouvé que l'acide propionique fond à — 36°,5 et l'acide valérique à — 58°,5. J'ai pu alors tracer la courbe reliant les points de fusion des acides à nombre impair d'atomes de carbone. Les deux courbes ne sont point parallèles, mais elles ont la même allure et présentent chacune un minimum, — 4° pour l'acide butyrique en C^4 et — 58°,5 pour l'acide valérique normal en C^5.

Ce premier point établi, il était intéressant de savoir s'il y avait un maximum, et pour cela j'ai relevé par des recherches bibliographiques aussi complètes que j'ai pu le faire, les points de fusion des acides gras connus, normaux et non normaux. Il est à remarquer qu'un certain nombre d'acides non normaux n'ont pas encore été solidifiés ; tels sont : acides isobutyrique en C^4 ; isovalérique en C^5 ; diéthylacétique C^6 ; méthyl-diéthylacétique C^7 ; isononylique C^9 ; hepthylpenthylacétique C^{14}, qui sont indiqués comme étant encore liquides à — 18° ou — 20°. Ayant à ma disposition les acides isovalérique et isobutyrique purs, j'ai réussi à les solidifier et j'ai obtenu comme points de fusion : acide isobutyrique — 79° ; acide isovalérique — 51°. De tous les acides gras connus, c'est l'acide isobutyrique qui fond à la température la plus basse. J'ai constaté également que pour un grand nombre d'acides gras, l'on a déterminé

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **13**, p. 758.

seulement le point d'ébullition ; il en résulte que les points de fusion ne sont connus que pour 43 de ces acides.

Ce nombre est cependant suffisant pour qu'il soit possible de rechercher si une loi quelconque relie les points de fusion aux poids moléculaires. J'ai donc porté tous ces points sur une même feuille de papier quadrillé et j'ai prolongé les courbes précédemment tracées avec les dix premiers termes.

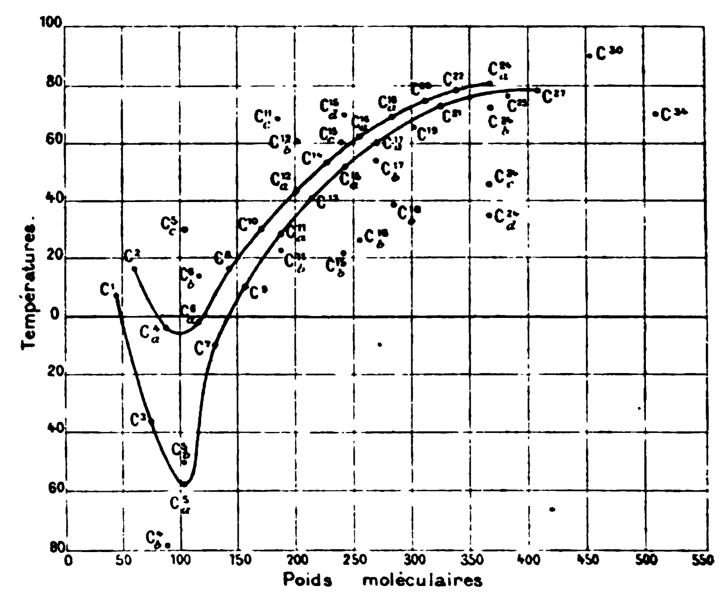
J'ai obtenu ainsi les deux séries suivantes :

FORMULES.	ACIDES.	POINT de fusion.	FORMULES.	ACIDES.	POINT de fusion.
C^{1}	Formique	+ 7°5	C^{2}	Acétique	+16°5
C^{3}	Propionique	−36,5	C^{4}	Butyrique	− 4
C^{5}	Valérique	−58,5	C^{6}	Caproïque	− 2
C^{7}	Œnanthylique ...	−10	C^{8}	Caprylique	+16,5
C^{9}	Pélargonique ...	+10	C^{10}	Caprique	+30
C^{11}	Undécylique	+28,5	C^{12}	Laurique	+43,5
C^{13}	Tridécylique	+40,5	C^{14}	Myristique	+53,8
C^{15}	Pentadécylique ..	+51	C^{16}	Palmitique	+62
C^{17}	Margarique	+60	C^{18}	Stéarique	+69
C^{19}	Nonodécylique ..	+66,5	C^{20}	Arachique	+75
C^{21}	Médullique	+73	C^{22}	Bénique	+78
C^{23}	Inconnu	»	C^{24}	Lignocérique ...	+80,5
C^{25}	Hyénique	+77,5	C^{26}	Inconnu	»
C^{27}	Cérotique	+78	C^{28}	Inconnu	»

Les deux courbes sont très régulières, elles passent par un minimum, puis se relèvent et s'infléchissent peu à peu, car les différences entre deux termes consécutifs de chaque série vont en diminuant progressivement. Elles semblent tendre vers un maximum qui paraît atteint pour l'acide cérotique, mais il est impossible d'être affirmatif, car l'on ne connaît après lui que l'acide mélissique en C^{36}, un acide non normal en C^{34} (dicétylacétique) et l'acide théobromique en C^{72}.

Il y a lieu de remarquer que tous les acides normaux connus sont contenus dans ces deux séries, tandis que les acides non normaux de synthèse sont complètement en dehors des deux courbes. Cette observation me fait penser que les deux séries ne contiennent que des acides normaux, et qu'il y a là un moyen de distinguer parmi plusieurs isomères de constitution inconnue, quel est l'acide normal. Par exemple, pour les quatre acides en C^{24} connus ; acide lignocérique + 80°,5, acide carnaubique + 72°,5, acide paraffinique + 46°, acide gingkoïque + 35°, je suis amené à considérer le lignocérique comme normal, parce qu'il se trouve sur la

courbe des acides normaux; je conclus de même que les acides laurique, médullique, bénique, hyénique, cérotique, sont des acides normaux.



NOTA. — Les acides normaux sont figurés sur la courbe par C ou C_a; les acides non normaux par C_b C_c C_d. Les noms de tous ces acides sont donnés dans les deux tableaux.

En dehors des 25 acides dont les points de fusion se trouvent sur les courbes ci-dessus, il en est 18 pour lesquels les points de fusion sont connus et 4 qui n'ont pas été solidifiés à — 10° ou — 20°.

Formules.	Acides.	Point de fusion.
C_b^4	Isobutyrique....................	—79°
C_b^5	Isovalérique....................	—51
C_c^5	Triméthylacétique...............	+30
C_b^6	Diméthyléthylacétique...........	+14
C_c^6	Diéthylacétique, liquide à........	—15
C_b^7	Méthyldiéthylacétique, liquide à ..	—20
C_b^9	Isononylique, liquide à..........	—11
C_b^{11}	Umbellique.....................	+22
C_c^{11}	Méthyldibutylacétique...........	+68
C_b^{13}	Hor leïque......................	+60
C_a^{1}	Heptylpentylacétique, liquide à...	—10
C_b^{15}	Isocétique......................	+21

Formules.	Acides.	Point de fusion.
C^{15}_{c}........	Pentadécylique de Liebermann...	+60
C^{15}_{d}........	Agaricique....................	+70
C^{16}_{b}........	Diheptylacétique................	+26,5
C^{17}_{b}........	Daturique......................	+55
C^{18}_{b}........	Dioctylacétique.................	+39
C^{24}_{b}........	Carnaubique....................	+72,5
C^{24}_{c}........	Paraffinique....................	+46
C^{24}_{d}........	Gingkoïque.....................	+35
C^{30}_{b}........	Mélissique......................	+90
C^{34}_{b}........	Dicétylacétique.................	+69,5
C^{64}_{b}........	Théobromique..................	+72,5

La plupart de ces acides obtenus par synthèse, ne sont pas normaux; je suis amené à conclure qu'il en est de même pour tous les autres qui ont été retirés des végétaux; acides umbellique, hordéïque, agaricique, daturique, carnaubique, gingkoïque, ainsi que pour l'acide paraffinique, l'un des produits d'oxydation de la paraffine.

La comparaison du point de fusion d'un acide normal avec celui ou ceux de ses isomères ne m'a donné aucun résultat positif; les points de fusion des acides non normaux sont tantôt supérieurs, tantôt inférieurs à celui de l'acide normal. Il y a sans doute une relation entre la structure moléculaire et les points de fusion, mais les acides de synthèse connus sont encore en trop petit nombre pour qu'il soit possible d'établir cette relation.

Ainsi, tandis que l'acide méthylpropionique ou isobutyrique fond à une température plus basse que l'acide butyrique normal, l'acide méthylbutyrique ou isovalérique fond à une température supérieure à l'acide valérique normal.

Pour les acides à deux chaînes latérales identiques: diéthylacétique, diheptylacétique, dioctylacétique, le point de fusion est supérieur à celui de l'acide normal correspondant.

S'il y a trois chaînes latérales dont deux identiques, le point de fusion est tantôt plus élevé (acide diméthyl-éthyl-acétique et méthyldibutylacétique), tantôt inférieur (acide méthyldiéthylacétique).

En résumé, si l'on compare entre eux les points de fusion des acides gras normaux, l'on observe deux séries très nettement différenciées, l'une correspondant aux acides à nombre pair d'atomes de carbone, l'autre aux acides à nombre impair.

L'addition de CH^2 au premier terme de chaque série, détermine d'abord un abaissement du point de fusion, puis une élévation,

mais les différences observées pour chaque addition de CH^2 vont en décroissant, et les températures de fusion semblent tendre vers un maximum.

Ces faits sont absolument différents de ceux que l'on observe pour les *densités* qui vont en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmente (au moins pour les neuf premiers termes) ou avec les *points d'ébullition* qui s'élèvent graduellement avec le poids moléculaire.

La régularité du phénomène m'a permis de donner un argument en faveur de la constitution normale ou anormale de certains acides à poids moléculaires très élevés, pour lesquels cette détermination présente des difficultés considérables qui n'ont pas encore été résolues par les chimistes.

Enfin, il n'est pas encore possible de dire quelle est l'influence des chaînes latérales, le nombre des acides de synthèse connus et dont la constitution est sûrement établie n'étant pas encore suffisant.

N° 154. — Action de l'oxyde azoteux sur les métaux et sur les oxydes métalliques; par MM. Paul SABATIER et J. B. SENDERENS.

Nous avions antérieurement étudié l'action de l'oxyde azotique sur les métaux et sur les oxydes (*Bull. Soc. chim.*, 1892, t. 7, p. 503), ainsi que celle du peroxyde d'azote (*Bull. Soc. chim.*, 1893, p. 608). Nous avons fait une étude analogue pour l'oxyde azoteux (protoxyde d'azote).

On a sur ce sujet peu de données précises : on sait que le potassium et le sodium, légèrement chauffés dans l'oxyde azoteux, y brûlent avec éclat en donnant du peroxyde, puis de l'azotite (Gay-Lussac), en même temps qu'il se dégage de l'azote et même de l'oxygène libre. On sait aussi que le fer, le manganèse, le zinc, l'étain, chauffés au rouge, s'y oxydent plus ou moins vite (Davy). Nous avons voulu compléter ces renseignements trop peu étendus.

L'oxyde azoteux est préparé par la décomposition ménagée du nitrate d'ammoniaque vers 200° ; il est purifié par un laveur à eau, suivi d'un laveur à potasse et d'une colonne à ponce imbibée de sulfate ferreux, puis soigneusement desséché. Le gaz n'est dirigé sur les corps à étudier qu'après plus d'une heure de dégagement régulier.

Le corps est chauffé peu à peu dans le courant d'oxyde azoteux, à une température connue, toujours inférieure à 500°, limite au-

dessus de laquelle l'oxydation pourrait provenir de l'oxygène issu de la destruction plus ou moins lente du gaz.

Dans aucun cas, on n'a observé de vapeurs nitreuses ni d'oxyde azotique parmi les produits gazeux de la réaction, même quand celle-ci avait déterminé l'incandescence de la matière : les gaz dégagés ne brunissaient pas la solution de sulfate ferreux et ne donnaient pas de fumées blanches au contact d'ammoniaque. La réduction de l'oxyde azoteux ne fournit donc que de l'azote.

Métaux. — Le *cadmium*, en tournure fine, chauffé au voisinage de son point de fusion vers 300°, s'oxyde peu à peu, en même temps qu'il se volatilise : par suite un anneau brun d'oxyde se forme sur les parois du tube.

Le *plomb*, obtenu à l'état très divisé en réduisant avec précaution la litharge par l'hydrogène, s'oxyde lentement vers 300°, en régénérant la litharge jaunâtre.

Le *fer*, réduit du peroxyde par un courant prolongé d'hydrogène au rouge, brûle au-dessous de 170° et fournit de l'oxyde ferrique rouge Fe^2O^3.

Le *cobalt* réduit brûle incomplètement vers 230° en se transformant en protoxyde brun CoO, mêlé à un peu de métal non transformé (cobalt 0/0 : trouvé 82,1, calculé 78,71).

Le *nickel* réduit s'oxyde avec incandescence à 300° en donnant du protoxyde verdâtre.

Le *cuivre* réduit demeure encore inaltéré à 200° ; mais au-dessus de 250°, il se transforme lentement en oxyde cuivreux rouge. En opérant au voisinage du rouge sombre dans un courant rapide de gaz, on peut avoir une faible incandescence, le produit d'oxydation étant d'ailleurs identique.

L'*hydrure de palladium*, obtenu en chauffant dans l'hydrogène la mousse de palladium, puis la refroidissant dans ce gaz, ne donne rien avec l'acide azoteux au-dessous de 200°. Mais porté rapidement vers 250°, il réagit un peu en se détruisant et donne de l'eau et de l'ammoniaque, facile à manifester par sa réaction sur le tournesol et par les fumées blanches qu'elle donne avec les vapeurs d'acide chlorhydrique. Cette formation d'ammoniaque est néanmoins bien plus faible qu'avec l'oxyde azotique. Quant au palladium, il demeure brillant et inaltéré, même à 400°.

Oxydes inférieurs. — L'*oxyde manganeux* MnO, jaune verdâtre, obtenu en réduisant le sesquioxyde par l'hydrogène, s'oxyde avec incandescence vers 350° et fournit l'oxyde brun clair Mn^3O^4 qui, calciné à l'air, brunit un peu sans changer de poids.

Le *bioxyde de tungstène* TuO^2, brun noir, se transforme sans

incandescence vers 450° en oxyde bleu Tu^2O^5, bien homogène, non mélangé d'anhydride tungstique.

Le *sesquioxyde de molybdène* noir Mo^2O^3 se change lentement, au-dessous de 500°, en oxyde violet MoO^2.

L'*oxyde stanneux* brun SnO brûle vers 400° en donnant de l'anhydride stannique blanc SnO^2.

L'*oxyde cuivreux* Cu^2O, pourpre, préparé à l'avance, n'est pas altéré à 350° dans l'oxyde azoteux : son poids demeure identique.

Le *sesquioxyde de vanadium* noir, préparé en réduisant par l'hydrogène l'anhydride vanadique, n'est pas modifié au-dessous de 500° et conserve ses propriétés très caractéristiques.

L'oxyde uranique jaune, réduit au rouge vif par l'hydrogène, fournit l'*oxyde uraneux* UO^2, brun marron, qui n'est pas altéré par l'oxyde azoteux à 450°. Mais si la réduction a eu lieu à température plus basse, l'oxyde uraneux est noir et brûle doucement vers 400° dans l'oxyde azoteux en donnant l'oxyde noir U^2O^5.

Si on compare ces réactions à celles qui ont été décrites pour l'oxyde azotique, on trouve une analogie très étroite. Sauf pour le fer et pour l'oxyde uraneux marron, les produits d'oxydation sont identiques. Toutefois, dans la plupart des cas où l'incandescence a été observée, elle a lieu pour l'oxyde azoteux à des températures plus hautes, et elle est *toujours* moins brillante et moins active, même pour le fer qui cependant s'y enflamme plus tôt que dans l'oxyde azotique et y donne de suite un produit plus oxydé.

Ici encore ces oxydations ne peuvent être attribuées à une décomposition préliminaire du gaz azoté : car si cette décomposition avait réellement lieu, si peu que ce fût, l'oxyde cuivreux rouge, stable à 400° aussi bien dans l'oxyde azoteux que dans l'oxyde azotique, serait suroxydé par les petites doses d'oxygène libre. Ces réactions sont donc le résultat d'une action spéciale des métaux sur les deux gaz, et, sauf le cas du fer, elles indiquent pour l'oxyde azotique une activité oxydante un peu supérieure à celle de l'oxyde azoteux, contrairement à l'opinion habituellement admise.

Action sur certains peroxydes. — On a vu antérieurement que l'oxyde azotique peut réagir sur certains peroxydes pour former des azotites.

Une production analogue a été signalée déjà par M. Vernon-Harcourt (*Chem. Soc. Quart. J.*, t. **15**, p. 276). Le bioxyde de sodium fondu réagit sur l'oxyde azoteux en dégageant de l'azote et donnant du nitrite de sodium

$$Na^2O^2 + 2Az^2O = Az^2 + 2NaAzO^2.$$

Nous avons effectivement réalisé aisément cette réaction vers 300°.

Toutefois, ce fait paraissait isolé : d'après le même savant, la formation n'a plus lieu avec le peroxyde de potassium.

Nous avons trouvé qu'une réaction semblable se produit, quoique plus difficilement, avec le *bioxyde de baryum*.

Ce corps, chauffé dans l'oxyde azoteux, n'est pas encore altéré à 400-450° ; mais, au contraire, entre 500 et 600°, il fond partiellement et jaunit en dégageant de l'azote. Après refroidissement, on trouve une masse blanche très dure qui contient un mélange de bioxyde non transformé et d'azotite de baryum. Traitée par l'acide sulfurique au contact de cuivre métallique, elle dégage beaucoup de vapeurs nitreuses.

Le *bioxyde de plomb*, chauffé progressivement dans l'oxyde azoteux, se détruit en litharge et oxygène avant d'avoir donné lieu à aucune réaction spéciale. On sait que l'oxyde azotique le change en nitrate basique.

N° 155. — Action des combinaisons halogénées du phosphore sur le cuivre métallique; par M. A. GRANGER.

Dans une communication précédente, j'ai fait observer, à propos de la préparation du phosphure de mercure, que, par l'action des combinaisons du phosphore avec les halogènes sur les métaux, il était possible de préparer quelques phosphures.

Le cuivre, chauffé en tubes scellés aux environs de 300°, avec du trichlorure ou du tribromure de phosphore, est attaqué avec formation de phosphure de cuivre et de chlorure ou de bromure de cuivre. Malheureusement les produits de la réaction ne peuvent être séparés; les dissolvants que j'ai essayés ont été sans action ou ont altéré le phosphure de cuivre. En chauffant dans un courant de gaz inerte on ne peut débarrasser le phosphure de cuivre des composés auxquels il est mêlé qu'en élevant la température à un point où ce corps est décomposable.

Le biiodure de phosphore, dans les mêmes conditions, ne produit qu'une attaque superficielle.

En faisant passer, sur le cuivre légèrement chauffé, des vapeurs de trichlorure de phosphore entraîné par un courant de gaz carbonique, il se forme du chlorure cuivreux qui se sublime et du biphosphure de cuivre.

Le biphosphure de cuivre est lavé avec une solution de chlorure d'ammonium, puis avec de l'acide chlorhydrique faible et enfin à

l'eau distillée. C'est un corps gris cristallisé, dont la couleur et l'éclat rappellent le silicium.

Le biphosphure de cuivre a pour formule CuP^2, l'analyse donne:

	Trouvé.	Théorie.
Cuivre........................	50.88	50.60
Phosphore	48.57	49.40
	99.45	100.00

Le chlore, le brome, l'acide azotique l'attaquent facilement; l'acide chlorhydrique le dissout plus lentement. La chaleur le décompose en phosphore et phosphure de cuivre moins phosphoré. Il s'oxyde à l'air quand on le chauffe et détone sous le choc, quand on le mélange à des oxydants tels que l'azotate ou le chlorate de potassium.

Le biphosphure de cuivre se produit également quand on chauffe le cuivre dans la vapeur de tribromure ou de biiodure de phosphore. Le trifluorure de phosphore ne réagit qu'au rouge vif et dans ce cas c'est le phosphure Cu^5P^2 qui se produit.

N° 156. — Sur la recherche de l'acide borique. — Vins boriqués; par MM. A. VILLIERS et M. FAYOLLE.

Les méthodes généralement en usage pour la recherche de l'acide borique présentent un certain degré d'incertitude. Les unes sont fondées sur l'emploi du papier de curcuma; mais la réaction que donne ce dernier ne nous paraît pas assez caractéristique. Les autres sont fondées sur la coloration que l'acide borique, ou divers composés du bore, communiquent à la flamme de certains liquides ou de certains gaz. Parmi ces dernières méthodes elles-mêmes, il faut remarquer qu'il existe plusieurs causes d'erreur. Tantôt la flamme est produite au contact des cendres du vin, ou des divers produits examinés. Dans ce cas, la présence de corps divers (potasse, soude, chaux, etc.) peut masquer la coloration verte qui correspond à l'acide borique; il importe aussi de ne pas oublier que les cendres du vin peuvent contenir quelquefois des traces de cuivre, et produire un effet comparable à celui que l'on obtiendrait avec des traces d'acide borique. Cette dernière cause d'erreur peut surtout se présenter depuis que le traitement de la vigne par des préparations à base de cuivre s'est généralisé.

Tantôt, au contraire, le contact des corps susceptibles de colorer la flamme est évité, mais le gaz ou la vapeur qui entraîne le bore, en renferme une quantité variable, suivant l'intervalle de temps

écoulé avant le commencement de la réaction et le moment de l'inflammation, suivant aussi que le courant de gaz ou de vapeur est plus ou moins rapide et que l'observation est faite à une distance plus ou moins grande du moment où la totalité du bore est entraînée. Les résultats cessent donc d'être comparatifs et peuvent même amener à une conclusion négative, même en présence de quantités appréciables d'acide borique.

Nous avons adopté le procédé suivant :

La substance est incinérée jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé ; s'il s'agit d'un vin, on opère sur un volume constant de 25 centimètres cubes. Dans le cas des matières alimentaires, l'acide borique que l'on peut y rencontrer se trouve généralement en présence d'une assez grande quantité de bases alcalines et terreuses pour que les pertes par volatilisation soient négligeables. S'il n'en était pas ainsi, il suffirait d'ajouter un peu de carbonate alcalin.

Les cendres sont traitées par des volumes déterminés d'acide sulfurique et d'alcool méthylique. Un centimètre cube d'acide sulfurique suffit pour humecter les cendres de 25 centimètres cubes de vin. On égoutte dans un petit ballon le liquide qui peut en être séparé, et on lave le fond du vase avec 3 centimètres cubes d'alcool méthylique ajoutés en deux ou trois fois, en réunissant dans le ballon ces portions successives. On bouche aussitôt le ballon et on l'adapte à un réfrigérant. On chauffe le mélange jusqu'à apparition des vapeurs blanches d'acide sulfurique, et on enflamme de suite le liquide distillé, recueilli en évitant une évaporation partielle, après l'avoir transvasé dans une petite soucoupe. La flamme, surtout lorsqu'on l'observe en se plaçant devant un fond noir, et en évitant une lumière trop intense, est déjà très nettement colorée en vert, principalement au début, pour une quantité d'acide borique ne dépassant pas un dixième de milligramme, quantité qui correspond à $0^{gr},4$ par hectolitre, et l'on peut encore déceler une proportion beaucoup plus faible,

Le résultat ainsi obtenu est constant et indépendant de la composition des cendres. En outre, l'intensité de la coloration varie d'une manière progressive, ce qui permet d'évaluer la proportion de l'acide borique, sinon avec une précision absolue, du moins avec une approximation suffisante pour des essais de ce genre. C'est ainsi qu'on obtient des résultats nettement tranchés avec un dixième de milligramme, un tiers, un demi-milligramme, et que l'on peut facilement décider si l'on a affaire à des traces accidentelles d'acide borique, ou si ce corps a été introduit en quantité notable.

Lorsqu'un essai a donné un résultat positif, on ne doit pas oublier de laver à grande eau le tube du réfrigérant.

En opérant ainsi sur des vins authentiques français, de provenances diverses, nous n'avons pas encore pu déceler la présence des plus faibles traces d'acide borique. Ce corps ayant été signalé spécialement dans les vins d'Algérie, nous avons fait l'essai précédent sur cinq échantillons que nous avions en notre possession, provenant de récoltes comprises entre les années 1888 et 1891. Nous avons obtenu encore un résultat complètement négatif.

Nous estimons donc que, s'il est vrai que l'acide borique puisse exister dans le vin, la recherche ne peut en être faite que sur un volume très considérable de ce liquide, et que les résultats trouvés ne peuvent être, en aucune façon, comparables à ceux qui correspondent à un vin additionné intentionnellement, ou pour une cause accidentelle, d'acide borique. Nous devons reconnaître cependant que cette opinion est contraire à celle d'un certain nombre d'auteurs qui ont conclu à la présence fréquente de ce corps dans le vin naturel. Mais nous pensons que cette contradiction doit être attribuée, dans certains cas, à la présence de traces de cuivre, cause d'erreur signalée plus haut, et surtout à l'emploi pour le collage des vins, ou pour leur conservation, de diverses préparations additionnées elles-mêmes d'acide borique, emploi ayant déterminé, par les producteurs de vins eux-mêmes, et généralement à leur insu, l'introduction de petites quantités de ce corps. Nous avons observé dernièrement un cas de ce genre sur un vin d'Algérie, et il est probable qu'il doit se produire fréquemment, car on peut constater la présence de l'acide borique dans un grand nombre de vins d'Algérie des dernières récoltes.

Dans tous les cas, il nous semble qu'on ne peut être autorisé à conclure à la présence normale de l'acide borique dans le vin, qu'après une enquête approfondie sur son origine, sur les produits employés pour le collage, etc., et aussi sur la nature du sol. Les travaux de plusieurs auteurs, et principalement de M. Dieulafait, paraissent démontrer que les sources d'acide borique ne sont pas d'origine volcanique, ainsi qu'on l'avait cru, mais qu'il existe, sur un grand nombre de points, sur des terrains de natures diverses. Quelques essais, trop peu nombreux, il est vrai, semblent nous indiquer que ce corps disparaît rapidement et d'une manière complète, au delà d'un rayon très peu étendu.

Les déterminations que nous avons faites, nous ont conduits, jusqu'ici, nous le répétons, à des résultats négatifs, mais nous reconnaissons cependant que ces déterminations ne sont pas assez

nombreuses pour que nous puissions en tirer une conclusion tout à fait définitive. Mais la nocuité de l'acide borique, absorbé par petites doses, d'une façon continue, paraît actuellement trop probable pour que l'on ne puisse voir sans crainte s'établir une tolérance au sujet de la présence de l'acide borique dans les vins et dans les matières alimentaires, à la suite de travaux dont les résultats paraissent encore fort discutables.

N° 157. — Sur le dosage de l'acide borique; par MM. H. JAY et DUPASQUIER.

De tous les procédés de dosage de l'acide borique, celui à l'alcool méthylique est le plus sûr en ce sens qu'il permet d'isoler avec certitude la totalité du produit à doser.

La modification que nous avons apportée à l'ensemble de la méthode et qui réside dans le mode de distillation et dans la particularité du titrage, permet de l'appliquer à tous les cas, ce qui ne nous paraissait pas avoir lieu avec les descriptions des précédents auteurs.

Mode opératoire. — La substance séchée, pulvérisée, après avoir été privée de toute matière organique, est acidulée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique en très léger excès, introduite avec 25 à 30 centimètres cubes d'alcool méthylique dans un ballon de 200 centimètres cubes environ, muni d'un bouchon à deux orifices. L'un de ces orifices donne passage à un tube vertical, recourbé à sa partie inférieure, descendant presque jusqu'au fond du ballon et traversant, dans sa partie supérieure, un réfrigérant. L'autre orifice laisse passer un tube abducteur, se rendant dans un deuxième ballon, semblable au premier, jusqu'au fond duquel il plonge. Un second tube abducteur relie, par une soudure, le tube vertical au deuxième ballon, qui reçoit, avant la mise en marche, 1, 2 ou 3 centimètres cubes d'une solution normale de potasse ou de soude, privée d'acide carbonique, selon la quantité présumée d'acide borique, de façon à avoir toujours un excès d'alcali.

Les deux ballons, une fois reliés entre eux, sont chauffés séparément au bain-marie, celui qui contient la matière à examiner, un peu plus activement que l'autre. Lorsque l'alcool méthylique commence à bouillir, les deux flammes sont alors réglées à une hauteur presque égale, de manière que l'ébullition soit sensiblement identique dans les deux ballons. L'alcool méthylique entraîne ainsi, du premier dans le second, l'acide borique que l'alcali fixe retient, se rend ensuite dans le réfrigérant pour redescendre à

nouveau et servir d'une manière continue à l'extraction complète de doses même élevées de ce corps.

La durée de l'opération est variable, mais n'excède pas une heure et demie pour une quantité de 200 milligrammes.

Titrage. — Après les essais de divers indicateurs, nous nous sommes arrêtés au double choix du ***papier de tournesol sensible*** et du *bleu C L B*, ce dernier déjà indiqué par M. Engel (1), qui nous ont fournis les virages de beaucoup les plus tranchés. Le papier collé est préférable, parce qu'il ne laisse pas étaler la gouttelette.

Le liquide alcalin, renfermant l'acide borique, est chauffé doucement, de façon à chasser complètement l'alcool méthylique et à être ramené à un volume constant, puis rendu légèrement acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, tiédi à nouveau pour volatiliser les traces d'acide carbonique qui auraient pu être entraînées par la distillation et titré, après refroidissement à 15-20°, à l'aide d'une solution normale décime de potasse ou de soude, privée d'acide carbonique, jusqu'à ce qu'une gouttelette, déposée sur un papier de tournesol sensible, accuse la neutralité. C'est à ce moment qu'a lieu le titrage direct de l'acide borique. On ajoute au liquide 2 gouttes de solution aqueuse de bleu CLB, à 10 grammes par litre, et l'on verse à nouveau la liqueur titrée jusqu'au premier virage de teinte. (Il sera bon, au préalable, de se faire, par un essai direct sur une quantité connue d'acide borique pur, à ce virage.) La quantité de liqueur employée, défalcation faite de la correction qui est de $0^{cc},2$ à $0^{cc},3$ selon le volume, indique exactement la proportion d'acide borique contenue dans l'essai.

Les conditions pour obtenir des résultats exacts sont d'opérer sur des volumes et à des températures constantes, comme aussi d'éliminer l'acide carbonique et l'alcool méthylique.

Les essais que nous avons effectués ainsi, pour contrôle, sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU

(1) *Bull. Soc. chim.*, nouv. série, t. 45; 1886.

NUMÉROS ET NATURE DES ESSAIS.			ACIDE BORIQUE trouvé ($BoO^3 3HO$).
			gr
1 et 2.	Vin quelconque servant de type		0,024
3.	Le même vin	+ 0gr,036 HCl	0,024
4.	Id.	+ 0gr,055 fluorure de sodium	0,0255
5.	Id.	+ 0gr,100 fluosilicate de soude	0,0245
6.	Id.	+ 0gr,0062 acide borique	0,0289
7.	Id.	+ 0gr,124 acide borique 0gr,110 fluorure d'ammonium	0,1505
8.	Id.	+ 0gr,100 acide borique 0gr,100 fluorure de calcium	0,124
9.	Id.	+ 0gr,024 acide borique 0gr,072 fluorure de sodium	0,0495
10.	Id.	+ 0gr,055 acide borique 0gr,072 HCl	0,0797

Seul l'acide fluorhydrique apporte une très légère augmentation de la proportion introduite et fausse d'autant les résultats, mais nous croyons que dans la pratique, cette légère différence pourra être négligée et que le chiffre obtenu pourra être attribué en entier à l'acide borique.

A l'aide de cette méthode, nous avons déterminé la teneur en acide borique de quelques produits végétaux et animaux. C'est ainsi que nous avons trouvé pour deux vins de Bourgogne, récoltes 1891 et 1892, dont nous sommes absolument sûrs, 0gr,0105 et 0gr,013 par litre; pour deux autres vins (Jacquez et Carignane), préparés par l'un de nous, en 1885, avec des raisins provenant de Saint-Marcel (Aude), 0gr,17 et 0gr,14; pour un vin de Bordeaux (Pontet-Canet 1889), et un vin de Saint-Chinian (Hérault), récolte 1894, en lesquels nous avons toute confiance, les doses respectives de 0gr,019 et 0gr,22 par litre. En outre, deux cidres et un poiré, préparés en 1892, 1893 et 1894 à notre laboratoire, ont fourni des quantités oscillant de 0gr,011 à 0gr,017 par litre (chaque traitement sur 1 litre).

Parmi les produits animaux, l'urine a spécialement attiré notre attention et nous avons pu déterminé, dans quatre liquides provenant de personnes différentes, la quantité de cet élément, qui a oscillé entre 0gr,008 et 0gr,017 par litre. Nous ne croyons pas qu'il y ait lieu de s'étonner de ces proportions, il nous semble, au contraire, naturel que l'on retrouve dans ce produit de l'excrétion humaine, l'un des éléments que l'alimentation introduit avec les boissons dans l'organisme. Par contre, nous ne l'avons pas rencontré dans un os de bœuf (sur 100 gr.), ni dans la chair musculaire du même animal (sur 575 gr.).

L'eau de l'Ourcq, qui alimente notre laboratoire, en contient des proportion infimes, $0^{gr},00012$ par litre (traitement sur 20 litres).

Un assez grand nombre d'autres documents sont en cours d'obtention, ils seront publiés aussitôt qu'ils pourront former un ensemble.

N° 158. — Sur le dosage volumétrique du zinc ; par MM. H. LESCŒUR et Cl. LEMAIRE.

M. Barthe (1) a observé que la solution normale de sulfate de zinc n'équivaut pas volumétriquement à la solution normale de potasse, mais que 10 centimètres cubes de la première exigent exactement 8 centimètres cubes de la seconde pour produire avec la phtaléine la coloration rose persistante, et explique ce fait par l'existence d'un sous-sel $(ZnO)^4SO^4Zn$.

Nous avons, de notre côté (2), obtenu dans les mêmes dosages des résultats différents. Les liqueurs de soude et de zinc nous ont paru sensiblement équivalentes. Quant au sous-sel de M. Barthe, son existence nous a semblé insuffisamment démontrée et son rôle dans l'analyse volumétrique problématique. En effet, le produit recueilli au moment du virage était, après lavage convenable, de l'oxyde de zinc pur.

Dans une seconde note (3), M. Barthe reproduit ses premières conclusions. Il admet que le sous-sel de zinc se dissocie par lavage à l'eau, et, jugeant inutile de répéter les expériences précises qui lui ont été opposées, engage son contradicteur à rechercher dans les eaux de lavage non le zinc, comme il l'a fait, *mais l'acide sulfurique.*

Il s'est fait évidemment un lapsus dans les idées de M. Barthe. Sans cela il ne nous inviterait pas, dans un journal sérieux, à rechercher le sulfate de soude dans les eaux de lavage du précipité formé par la soude et le sulfate de zinc.

Les expériences qui suivent ont pour but de préciser les conditions où l'on doit se placer pour doser avec précision le zinc en employant la méthode alcalimétrique.

Nous avons préparé, d'une part, des solutions titrées de sulfate

(1) L. Barthe, Sur le dosage des sels minéraux de zinc (*Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 82).

(2) H. Lescœur, Sur le dosage volumétrique des métaux (*Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 280).

(3) L. Barthe, Sur le dosage volumétrique du zinc *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 473.

de zinc en dissolvant du zinc chimiquement pur (1) dans de l'acide sulfurique en aussi faible excès que possible. La vérification du titre en zinc a été faite ensuite par une analyse pondérale, et sur ces données a été effectuée la légère correction rendue nécessaire pour avoir des liqueurs entièrement exactes.

Nous avons préparé, d'autre part, des solutions titrées d'hydrate de baryte et d'acide chlorhydrique s'équivalant exactement, et nous avons vérifié le titre de la dernière par une analyse pondérale à l'état de chlorure d'argent.

Cela fait, voici, toutes corrections faites, les résultats que nous avons obtenus en laissant tomber goutte à goutte la solution barytique décinormale dans la solution de sulfate de zinc à divers degrés de dilution, en présence de l'orangé de méthyle et de la phtaléine :

NOMBRE DE CENTIMÈTRES CUBES de liqueur N/10 de baryte nécessaires.	10 c. cubes de liqueur normale de sulfate de zinc.	10 c. cubes de liqueur N/10 de sulfate de zinc.	10 c. cubes de liqueur N/10 de sulfate de zinc dilué à 200cc avec de l'eau bouillie.	10 c. cubes de liqueur N/10 de sulfate de zinc dilué à 400cc avec de l'eau bouillie.
	cc	cc	cc	cc
Pour la décoloration de l'orangé..	20,0	2,0	2,0	2,0
Pour la coloration de la phtaléine.	96,7	11,1	12,0	12,1
Différence...........	76,7	9,1	10,0	10,1

On peut, au lieu d'appliquer la méthode directe, additionner la même solution d'un excès d'eau de baryte et revenir, au moyen de la solution titrée d'acide chlorhydrique, d'abord au point de décoloration de la phtaléine, puis à la coloration de l'orangé :

NOMBRE DE CENTIMÈTRES CUBES de liqueur N/10 d'acide chlorhydrique.	10 cent. cubes de liqueur N/10 de sulfate de zinc.	10 cent. cubes de liqueur N/10 de sulfate de zinc étendu à 200cc.	10 cent. cubes de liqueur N/10 de sulfate de zinc étendu à 400cc.
	cc	cc	cc
Pour décolorer la phtaléine.......	8,0	8,0	8,1
Pour colorer l'orangé.............	18,0	18,1	18,1
Différence...........	10,0	10,1	10,0

(1) Nous devons ce zinc, d'une pureté absolue, à l'obligeance de M. Courtois, ingénieur à Auby, près Douai, par Flers-Dorignies (Nord).

On voit donc que, pour des solutions concentrées jusqu'à la dilution décinormale, le dosage alcalimétrique direct donne des résultats inexacts.

Pour des dilutions suffisantes, les résultats se mettent d'accord avec la théorie.

Le dosage alcalimétrique, par reste, donne des résultats exacts et indépendants de la dilution,

L'explication de ces faits peut tenir simplement à l'état gélatineux du précipité qui emprisonne une partie de la dissolution et retarde l'action de l'alcali. Elle peut tenir à la formation d'un sous-sel. Mais l'existence de ce composé reste à démontrer, et aucune des expériences qui précèdent ne permet de juger de sa composition.

N° 159. — Sur la préparation de carbures diéthyléniques; par M. FOURNIER.

J'ai fait connaître précédemment (*Bull.* t. 11) plusieurs alcools allylés secondaires appartenant à la série grasse et de formule générale $R\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2$. Ces alcools, soumis à l'action des agents de déshydratation, doivent engendrer des carbures diéthyléniques. Ce sont ces corps que je me propose d'étudier ici.

J'ai examiné tout d'abord l'action de l'acide sulfurique à divers degrés de concentration et à différentes températures. L'acide sulfurique étendu de 1 à 3 fois son poids d'eau n'attaque sensiblement pas ces alcools, même au bout de quelques heures à 100°. Il n'en est plus de même de l'acide sulfurique ordinaire. A la température de 100°, il donne naissance à des produits bouillant au-dessus de 200° et dont je n'ai pu isoler aucun composé défini. A froid, particulièrement vers 0°, il se forme un éther sulfurique que l'on peut facilement séparer à l'état de sel de baryum et sur lequel je reviendrai ultérieurement. La décomposition pyrogénée de ce sel fournit bien un carbure diéthylénique, mais seulement en très petite quantité.

On réalise plus avantageusement la déshydratation de l'alcool en faisant agir sur celui-ci le bisulfate de potassium. Ainsi que l'ont indiqué plusieurs savants, il convient de préparer ce sel au moment même de s'en servir, en chauffant dans un creuset de platine 10 grammes de sulfate neutre de potassium et 7 grammes d'acide sulfurique ordinaire.

Carbure dérivé de l'isobutylallylcarbinol

$$C^4H^9CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2.$$

— 140 grammes d'isobutylallylcarbinol sont chauffés par portions de 4 à 5 grammes avec 3 fois leur poids de bisulfate de potassium. Ce sel est introduit dans un petit ballon à col très court, et on y verse goutte à goutte l'alcool, de manière que le mélange soit bien homogène : il prend aussitôt une teinte rose. On chauffe ensuite au bain d'huile et dès que la température atteint 120°, il distille un liquide à peu près incolore, puis légèrement jaunâtre. Ce liquide passe presque entièrement tandis que la température du bain d'huile s'élève de 130 à 160°; on arrête l'opération lorsque la température est d'environ 190°.

Le liquide distillé, 2 à 3 grammes, se sépare en deux couches; l'inférieure, peu importante, est formée par de l'eau.

Les produits de toutes les préparations sont réunis; on décante l'eau, on lave au carbonate de sodium, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille avec un tube de Würtz à trois boules. 50 grammes de produit brut ont fourni à la distillation :

Entre 110 et 130°	28gr
Entre 130 et 140°	10
Entre 140 et 165°	8

On constate que toutes ces portions, même la première, soumises à l'analyse, renferment de l'oxygène; le carbure obtenu est donc mélangé à un peu d'alcool. On n'arrive pas à s'en débarasser complètement même par plusieurs rectifications sur le sodium. Il est préférable de faire agir l'anhydride isovalérianique : l'alcool passe alors à l'état d'éther isovalérianique. Ce dernier, bouillant à 220-222° est plus facilement séparable du carbure qui demeure inattaqué.

A cet effet, les 38 grammes représentant les deux fractions 110-130° et 130-140° ont été chauffées avec 30 grammes d'anhydride isovalérianique pendant deux heures et demie à 125° au bain d'huile et au réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction est immédiatement distillé avec un tube de Würtz à 3 boules. 30 gr. passent de 110 à 140°. On leur fait subir deux rectifications dans un appareil semblable, et on amène la moitié du produit à bouillir entre 115 et 119°. Après une dernière distillation effectuée sur le sodium, on recueille 13 grammes de liquide bouillant de 114 à 117°. Soumis à l'analyse, il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C^8H^{14}.
C	86.98	87.27
H	13.07	12.72

Sa densité de vapeux a été prise d'après la méthode de M. Meyer dans la vapeur d'aniline

Poids de la matière........................	0gr,1243
Volume d'air déplacé........................	27cc,5
Température à laquelle la lecture a été faite..	18°
Hauteur barométrique corrigée.............	757mm

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour C^8H^{14}.
Densité de vapeur.............	3.81	3.80

Ce carbure est un méthyl heptadiène, et comme vraisemblablement, il a la formule de constitution :

$$CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2$$

il serait le 6-méthylheptanediène-1.3.

C'est un liquide incolore, bouillant à 115-117 sous la pression atmosphérique. Sa densité à 22° est de 0,741.

Carbure dérivé de l'hexylallylcarbinol

$$C^6H^{13}\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2.$$

— 100 grammes d'hexylallylcarbinol sont traités par le bisulfate de potassium. On opère avec 4 grammes environ d'alcool et 10 grammes de bisulfate pulvérisé finement, et on chauffe au bain d'huile. Dès que la température de celui-ci marque 150°, l'eau et le carbure qui prennent naissance se dégagent. On arrête l'opération quand le thermomètre indique 200-210°. Il a distillé de 1gr,5 à 2 grammes de liquide. Les produits de toutes les préparations sont réunis, séparés de l'eau, lavés au carbonate de sodium et séchés sur le chlorure de calcium. On distille 18 grammes dont les deux tiers passent entre 165 et 180°, et après une rectification la majeure partie bout entre 169 et 175°.

L'analyse montre que ce liquide contient de l'oxygène; le carbure est donc mélangé à de l'alcool; aussi lui fait-on subir deux distillations sur le sodium, après quoi il bout à 168-170°. Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}$.
C..........................	86.30	86.95
H..........................	13.60	13.05

On a pris sa densité de vapeur, par la méthode de M. Meyer, dans la vapeur de toluidine.

Poids de la matière	$0^{gr},1114$
Volume d'air déplacé	$20^{cc},5$
Température à laquelle la lecture a été faite..	19°
Hauteur barométrique corrigée	$743^{mm},5$

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}$.
Densité de vapeur	4.70	4.77

Ce carbure a probablement la formule de constitution :

$$C^6H^{13}\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2.$$

Il serait donc le décanediène (1.3).

C'est un liquide incolore, bouillant à 168-170° sous la pression atmosphérique. Sa densité à 20° est 0,750.

J'ai fait agir également le bisulfate de potassium sur l'isopropylallylcarbinol, et j'ai obtenu un carbure bouillant à 91-94° dont je poursuis l'étude.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Poitiers.)

N° 160. — Sur les éthers phosphoriques de l'alcool allylique *(propénol)* : Acide allylphosphorique; par M. J. CAVALIER.

L'acide phosphorique cristallisé se dissout dans l'alcool allylique avec élévation de température; en laissant au contact, pendant quelques heures, à une température voisine de 100°, il y a étherification partielle et production d'une petite quantité d'acide allylphosphorique $PO^4C^3H^5H^2$; le rendement est assez faible.

J'ai obtenu un meilleur résultat en remplaçant l'acide par son anhydride.

L'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool allylique est extrêmement vive et conduit à la carbonisation presque complète de la matière, mais elle peut être modérée et rendue très régulière en diluant l'alcool allylique dans son volume d'éther absolu et ajoutant peu à peu l'anhydride en refroidissant; après vingt-quatre heures de contact on distille une partie de l'éther et on reprend par l'eau. On obtient ainsi deux couches : la couche supérieure, peu abondante, fortement colorée, soluble dans l'éther, renferme probablement du phosphate triallylique; la couche inférieure aqueuse à peine colorée, renferme, outre l'acide phosphorique et l'acide bibasique $PO^4C^3H^5H^2$, un acide monobasique dont le sel de baryum

est très soluble dans l'eau. On sépare ces corps en se fondant sur la différence de solubilité des sels de baryum : la liqueur est saturée à chaud par le carbonate de baryum, puis par l'eau de baryte, jusqu'à neutralité à la phtaléine, filtrée, ce qui élimine le phosphate dibarytique insoluble, et évaporée à une douce chaleur; il se dépose un précipité cristallin blanc qui est l'*allylphosphate de baryum anhydre* $PO^4C^3H^5Ba$. Comme le dérivé correspondant de l'alcool éthylique, il est plus soluble à froid qu'à chaud (100 p. d'eau dissolvent 10 p. du sel vers 20°, et 2 p. seulement à 80°). On le purifie par dissolution dans l'eau à froid et précipitation par la chaleur. La matière ainsi purifiée a été analysée. Séchée dans l'air sec, elle a donné :

	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $PO^4C^3H^5Ba$.
Ba 0/0	49.68	49.80	50.48
P 0/0	11.22	11.26	11.35
H	2.15	2.08	1.83
C	»	12.68	13.18

La solution aqueuse de ce sel, évaporée lentement dans l'air sec à une température d'environ 10°, laisse déposer de grands cristaux plats, transparents, d'un hydrate à $5H^2O$ (Eau trouvée 25.10 0/0 calculé 24.79). Cet hydrate est très efflorescent; il se ternit rapidement à l'air, et même en présence de l'eau, dès que la température approche de 30°; il perd alors toute son eau de cristallisation.

En précipitant le baryum du sel précédent par la quantité correspondante d'acide sulfurique, on obtient une solution d'*acide allylphosphorique*. L'évaporation dans le vide sec, à la température ambiante, laisse un résidu sirupeux, incristallisable, légèrement coloré, d'acide partiellement décomposé.

Vis à vis des réactifs colorés, l'acide allylphosphorique se comporte comme les composés oxygénés du phosphore : la neutralité au méthylorange est obtenue par l'addition d'une molécule de soude, la neutralité de la phtaléine par deux molécules.

Il est bibasique et donne deux séries de sel.

ALLYLPHOSPHATES NEUTRES.

Les sels alcalins neutres s'obtiennent facilement en ajoutant à une solution d'acide un alcali jusqu'à neutralité à la phtaléine et évaporant dans le vide sec.

Le *sel de potassium* est un sirop très déliquescent, que je n'ai pu faire cristalliser.

Sel de sodium $PO^4C^3H^5Na^2$. — Sa solution évaporée laisse un liquide sirupeux qui, lentement, se prend en une masse solide, blanche, cristallisée, fortement déliquescente; après dessication dans le vide sec, la matière est anhydre.

	Trouvé.	Calculé pour $PO^4C^3H^5Na^2$.
P 0/0........................	17.34	17.03

Sel d'ammonium $PO^4C^3H^5(AzH^4)^2$. — Masse cristallisée déliquescente, fondant vers 75°, sans perte de poids, en un liquide sirupeux, se surfondant facilement et cristallisant par solidification. Ce sel est anhydre

	Trouvé.	Calculé pour $PO^4C^3H^5(AzH^4)^2$.
P...........................	17.82	18.02

Maintenue longtemps à 100°, la matière subit un commencement de décomposition et perd de l'ammoniaque.

Les autres sels neutres sont pour la plupart moins solubles que l'allylphosphate bibarytique; ils se précipitent quand on ajoute à une solution de ce corps un sel métallique en solution suffisamment concentrée.

Sel de strontium. — Petits cristaux se déposant très lentement en solution assez étendue; solubles dans un grand excès d'eau.

Sel de calcium $PO^4C^3H^5Ca + H^2O$. — Précipité cristallisé moins soluble que le précédent, renfermant une molécule d'eau qui ne part pas à 100°.

	Trouvé.	Calculé pour $PO^4C^3H^5Ca + H^2O$.
P 0/0........................	20.34	20.62

Les sels de *zinc*, de *manganèse*, de *plomb*, presque complètement insolubles dans l'eau, sont des précipités blancs, amorphes si l'on opère en liqueur concentrée; en liqueur étendue, au contraire, la précipitation est lente et donne un produit cristallisé.

Sel de cuivre. — Précipité bleu pâle, amorphe, soluble dans l'ammoniaque.

Sel d'argent $PO^4C^3H^5Ag^2$. — Si l'on ajoute quelques gouttes d'une solution d'azotate d'argent à une solution d'allylphosphate de baryum, il se forme immédiatement un abondant précipité blanc qui se redissout par l'agitation, et la liqueur abandonnée à elle-même laisse ensuite se déposer lentement des petits cristaux brillants,

légèrement altérables à la lumière, solubles dans l'ammoniaque. L'analyse du produit séché à 100° a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $PO^4C^3H^5Ag^2$.
P 0/0	8.38	8.81
Ag 0/0	60.88	61.36

Les sels neutres précédents, peu solubles dans l'eau, sont facilement solubles dans les acides étendus en formant des sels acides.

ALLYLPHOSPHATES ACIDES.

J'ai préparé les dérivés alcalins et alcalino-terreux par saturation d'une solution d'acide allylphosphorique jusqu'à neutralité au méthylorange et évaporation dans le vide sec.

Sel acide de potassium $PO^4C^3H^5.KH$. — Masse sirupeuse qui se prend lentement en cristaux très déliquescents, anhydres.

	Trouvé.	Calculé pour $PO^4C^3H^5KH$.
P 0/0	17.49	17.61

Sel acide de sodium $PO^4C^3H^5.NaH$. — Masse cristalline blanche, moins déliquescente que le sel neutre correspondant.

	Trouvé.	Calculé pour $PO^4C^3H^5NaH$.
P 0/0	19.37	19.38

Sel acide d'ammonium $PO^4C^3H^5.AzH^4H$. — Lamelles cristallines, onctueuses au toucher, fusibles à 93° et cristallisant par refroidissement. Séché dans l'air sec, ce sel est anhydre.

	Trouvé.	Calculé pour $PO^4C^3H^5AzH^4H$.
P 0/0	19.81	20.00

Sel acide de baryum $[PO^4C^3H^5H]^2.Ba + H^2O$. — Il se dépose par refroidissement de sa solution concentrée à une douce chaleur, en un amas de petits cristaux blancs, brillants, solubles dans l'eau, surtout à chaud. Le sel séché dans l'air sec renferme H^2O qu'il perd à 100°.

	Trouvé.	Calculé pour $(PO^4C^3H^5H)^2Ba + H^2O$.
H^2O 0/0	5.39	4.20
Ba	31.48	31.93
P	14.30	14.45

Ces différents sels acides sont décomposés par la chaleur vers 200° et laissent un résidu de pyrophosphate.

N° 161. — Préparation du paraéthyltoluène. Sur deux sels monosulfoconjugués barytiques du paraéthyltoluène. Sur deux méthylparaéthylphénols ; par M. H. P. BAYRAC.

Le paraéthyltoluène a été préparé pour la première fois par Fittig et Glinzer au moyen du procédé général : action du sodium sur une solution éthérée d'un mélange de toluène parabromé et de bromure d'éthyle (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **136**, p. 312).

Cette méthode donna à ces auteurs une faible quantité d'un carbure passant à 159-160°.

Jannasch obtint un meilleur rendement en faisant réagir le sodium sur un mélange de toluène parabromé et d'iodure d'éthyle en solution benzénique (*D. ch. G.*, t. **7**, p. 1513).

J'ai suivi cette modification de Jannasch. Les proportions des corps à employer qui m'ont paru les meilleures sont les suivantes :

Parabromotoluène	30gr
Iodure d'éthyle	34gr
Benzène	80cc
Sodium	12gr

Les auteurs qui se sont occupés de ce carbure n'ayant donné aucun détail sur sa préparation, je crois indispensable de faire connaître les faits qu'il m'a été donné d'observer. On verse dans le benzène desséché contenant déjà le sodium le mélange de bromure et d'iodure. La réaction commence bientôt ; on s'en aperçoit à ce fait que les fragments de sodium qni surnagent le liquide tombent peu à peu dans le fond du ballon. Il n'est nullement nécessaire de refroidir en hiver, mais en été il faut plonger les ballons dans l'eau ou mieux les refroidir de temps en temps par un courant d'air. La réaction est terminée au bout de deux heures environ. On distille jusqu'à siccité, et on fractionne le liquide distillé en recueillant ce qui passe de 158° à 168°. Pour obtenir le carbure pur, il est absolument nécessaire de distiller ce dernier produit sur des fragments de sodium, tant que ce métal réagit à chaud.

En effet, bien qu'on ait employé beaucoup plus d'iodure d'éthyle que ne l'indique la théorie, il reste toujours du parabromotoluène non attaqué dont il est très difficile de se débarrasser par de simples distillations. A chaud, ce corps réagit vivement sur le sodium et lui cède le brome. Il faut quelquefois distiller jusqu'à six fois sur le sodium pour détruire tout le parabromotoluène. Le liquide ne réagissant plus, on le distille de nouveau en recueillant

ce qui passe de 161° à 163° ; la plus grande quantité passe à 162°, point d'ébullition du carbure indiqué par Jannasch. 300 grammes de toluène parabromé fondant à 28°,5 m'ont donné 60 grammes de carbure pur.

Dérivés monosulfoconjugués.

En dissolvant ce carbure dans l'acide sulfurique et traitant la solution par du carbonate de baryum, Jacobsen obtint un sel de baryte mal cristallisé qu'il ne put étudier à cause de la faible quantité du produit dont il put disposer (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **146**, p. 102). Ce chimiste avait préparé le paraéthyltoluène par la méthode de Fittig avec du parabromotoluène passant de 172° à 180°, par conséquent très impur, et avait recueilli tout ce qui passait de 152° à 160°. Il obtenait ainsi un corps presque pur, dit-il dans son mémoire. Je crois, au contraire, que le produit de Jacobsen contenait peu de paraéthyltoluène ; les caractères de son sel barytique ne répondent pas, en effet, à ceux des sels fournis par le carbure pur, obtenu comme je viens de l'indiquer.

Mazzara, en partant du carbure bouillant à 162°, obtint, par traitement au bain-marie, du carbure avec deux fois son poids d'un mélange d'acide sulfurique ordinaire et d'acide de Nordhausen et saturation du produit acide par le carbonate de baryum, un sel qu'il ne décrit pas (*Gazz. chim. ital.*, t. **10**, p. 256). Ce sel lui servit à préparer un phénol. C'était, en réalité, comme je vais le prouver, un mélange de deux sels barytiques qu'avait obtenu Mazzara, et le phénol qu'il en retira était aussi un mélange de deux phénols isomères.

J'ai traité le paraéthyltoluène pur par deux fois et demi son poids d'acide sulfurique concentré, au bain-marie, pendant quatre heures, en agitant de temps en temps. Le liquide refroidi, versé dans l'eau distillée, se dissout incomplètement ; il apparaît toujours un léger trouble. On sature par le carbonate de baryum, on filtre et on évapore doucement au bain-marie. On abandonne au refroidissement lent le liquide suffisamment concentré. Il se dépose un sel barytique cristallisé en plaques très larges, brillantes, micacées, qui, examinées au microscope, se montrent formées de prismes hexagonaux. Si le refroidissement est lent et la liqueur pas trop concentrée, au lieu de plaques micacées, on obtient des prismes très brillants.

En continuant l'opération et séparant de temps en temps les plaques qui se forment par refroidissement, on arrive à une eau-mère qui laisse déposer des masses blanches sans forme appa-

rente. Au microscope, ces masses sont constituées par de fines aiguilles rayonnant d'un centre.

On peut, après un grand nombre de cristallisations, arriver à séparer les aiguilles, très solubles dans l'eau, des prismes, beaucoup moins solubles. Mais pour que la séparation soit complète, il est nécessaire de sacrifier quelques dépôts intermédiaires qui se forment vers la fin et qui sont constitués par un mélange d'aiguilles et de prismes.

Un moyen très commode pour arriver à la purification du sel moins soluble consiste à fractionner, comme je l'ai dit, les différents dépôts et à les déposer sur des gâteaux de plâtre qui absorbent l'eau d'imbibition et en même temps le sel plus soluble.

J'appelle le sel qui apparaît le premier, qui cristallise en plaques brillantes, le sel α, et le sel qui reste dans les eaux-mères, le sel β.

Ce sont les sels des deux acides sulfoconjugués isomères du paraéthyltoluène

$$\overset{SO^3H}{CH^3\langle\bigcirc\rangle C^2H^5} \quad \text{et} \quad \overset{SO^3H}{CH^3\langle\bigcirc\rangle C^2H^5}$$

Le dosage du baryum et l'analyse de deux phénols isomères que j'ai retirés de ces sels viennent à l'appui de cette affirmation.

Le sel barytique α, porté à l'étuve à 110° pendant quarante-huit heures, perd de l'eau de cristallisation : 5 grammes de ce sel, desséché sur des gâteaux de plâtre, puis entre des feuilles de papier buvard, ont perdu exactement $0^{gr},22$; à 136°, $0^{gr},316$; soit pour 100 grammes, $4^{gr},4$ à 110° et $6^{gr},32$ à 136°. Au delà de 136°, il n'y a plus de perte de poids jusqu'au moment où le sel se détruit.

En supposant au sel α la composition

$$(C^6H^3\text{-}CH^3\text{-}C^2H^5\text{-}SO^3)^2Ba + 1\,{}^1/_2H^2O,$$

la perte de 5 grammes de sel serait $0^{gr},24$, soit $4^{gr},8$ 0/0.

Si on lui donne la composition

$$(C^6H^3\text{-}CH^3\text{-}C^2H^5\text{-}SO^3)^2Ba + 2H^2O,$$

la perte éprouvée par 5 grammes sera de $0^{gr},315$, soit $6^{gr},3$ 0/0.

Il ressort que le sel α possède 2 molécules d'eau qu'il perd totalement à 136°, 1 molécule et demie d'eau disparaissant déjà à 100°.

Dosage du baryum.

	I.	II.
	gr	gr
Poids du sel.................	0,6325	1,024
Poids du sulfate de baryum...	0,258	0,417

soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$(C^6H^3.CH^3.C^2H^5SO^3)^2Ba+2H^2O$.
Baryum 0/0.......	40.79	40.722	40.805

Le sel barytique β est formé d'aiguilles microscopiques groupées. Il contient 3 molécules d'eau, qu'il perd facilement à 110°.

5 grammes de sel desséché sur un gâteau de plâtre et entre des feuilles de papier buvard, ont perdu à 110° 0gr,465, soit 9gr,3 0/0.

La formule $(C^6H^3\text{-}CH^3\text{-}C^2H^5\text{-}SO^3)^2Ba+3H^2O$ exige une perte de 9gr,16 0/0.

2gr,85 de sel ont perdu à 110° 0gr,2619, soit 5gr,238 0/0.

Les quantités théoriques seraient 0gr,2613 et 5gr,226, en supposant au sel 3 molécules d'eau.

Dosage du baryum.

	I.	II.
Poids du sel.................	0gr,830	0gr,540
Poids du sulfate de baryum...	0,324	0,211

soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$(C^6H^3.CH^3.C^2H^5SO^3)^2Ba+3H^2O$.
Baryum 0/0.......	39.022	39.235	39.558

Le sel α se produit en bien plus grande quantité que le sel β. 100 grammes de carbure m'ont donné, en effet, 190 grammes de sel α et 8 grammes environ de sel β.

Phénols du paraéthyltoluène.

J'ai préparé avec ces deux sels barytiques les deux phénols isomères que peut donner le carbure.

Phénol α. — On transforme le sel barytique α en un sel potassique qu'on fond avec trois fois son poids de potasse. 100 grammes de sel potassique m'ont donné exactement 38 grammes de phénol pur passant à une température constante de 221-222° (225°,5-226°,5 temp. corr.), à la pression réduite de 756mm,6 ; très peu de produit passe à la température non corrigée de 214° à 221°. Ce phénol est un liquide très caustique, jaunissant rapidement à l'air, très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et l'acide acétique. La solution aqueuse donne avec une goutte de perchlorure de fer une

très faible coloration bleuâtre; le mélange louchit en même temps. La densité prise au picnomètre est de 0,99665 à 21°.

Analyse.

	I.	II.
Prise d'essai	0gr,255	0gr,248
Acide carbonique	0,7239	0,7029
Eau	0,2212	0,2109

soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^6H^3.CH^3.C^2H^5.OH$.
Carbone	77.42	77.30	77.419
Hydrogène	9.64	9.45	9.677

Phénol β. — J'ai préparé ce phénol en fondant 10 grammes de sel potassique du dérivé sulfoconjugué β avec trois fois son poids de potasse.

J'ai obtenu 4 grammes d'un phénol qui, après plusieurs rectifications, passe à la température de 214-215° (219°,8-220°,8 temp. corr.), à la pression réduite de 759mm,4.

La très petite quantité de phénol obtenu ne m'a pas permis de l'étudier plus longuement.

Analyse.

	I.	II.
Prise d'essai	0gr,2	0gr,31
Acide carbonique	0,5676	0,8788
Eau	0,1710	0,2570

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^6H^3.CH^3.C^2H^5.OH$.
Carbone	77.403	77.310	77.419
Hydrogène	9.501	9.210	9.677

J'ai déjà dit que Mazzara avait obtenu un phénol en partant du sel sulfoconjugué barytique, obtenu avec 16 grammes de carbure préparé d'après les indications de Jannasch. Ainsi que je viens de le démontrer, ce sel était un mélange de deux sels isomères, le sel α et le sel β. Mazzara obtint environ 4 grammes d'un phénol qui, après plusieurs rectifications, passait à la température de 215°. Cette température ne répond nullement à celle du phénol α, qui devait pourtant se trouver en très grande majorité dans le mélange des deux phénols; elle correspond bien au point d'ébullition du

phénol β; mais celui-ci se trouvant en minorité, il est difficile de supposer que le phénol de Mazzara était bien ce dernier phénol.

J'étudie en ce moment la constitution de ces deux phénols.

N° 162. — Préparation du paracymène normal *(parapropyltoluène)*. Sur un nouveau phénol : le méthylparapropylphénol α; par M. H. P. BAYRAC.

Le paracymène normal a été préparé pour la première fois en 1868 par MM. Fittig, Schœffer et König en faisant réagir d'après la méthode générale du bromure de propyle normal sur du toluène parabromé en présence du sodium (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **149**, p. **334**). Ces auteurs obtinrent ainsi un produit passant de 178 à 179° (température non corrigée probablement ?) qu'ils considérèrent comme du méthylparapropylbenzène pur et qu'ils crurent identique au paracymène retiré du camphre, du thymol, du carvacrol, etc.

En 1891, M. Widmann montra que le carbure obtenu par Fittig n'était pas du tout le même que le cymène du camphre, puisque ce dernier possédait le groupe isopropyle, et que, après plusieurs rectifications il passait à 183-184° [*D. ch. G.*, t. **24**, p. 439; *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **6**, p. 444]. Dans le but d'obtenir des dérivés phénoliques et quinoniques de cet hydrocarbure, j'ai préparé une certaine quantité de ce corps d'après les données de Widmann :

Parabromotoluène	100gr
Bromure de propyle	90gr
Sodium	41gr
Ether anhydre	400cc

La réaction est très rapide, ainsi que l'indique cet auteur : elle est terminée au bout d'une demi-heure. Malheureusement le rendement obtenu ne concorde pas avec le rendement indiqué. Je n'ai jamais obtenu 25 grammes de carbure avec les quantités ci-dessus, comme le dit Widmann, mais environ le tiers de ce chiffre. La rapidité de la réaction est une condition défectueuse pour la production des carbures par la méthode de Fittig, et on ne peut pas l'éviter ici malgré le refroidissement.

J'ai cherché un autre moyen d'obtenir de plus fortes quantités de paracymène; dans ce but, j'ai remplacé le bromure de propyle par l'iodure et l'éther par le benzène; j'ai, de plus, opéré sur peu de produit à la fois. Les proportions de réactifs employés ont été :

Parabromotoluène	30gr
Iodure de propyle	37gr
Sodium	13gr
Benzène	80cc

L'opération a été conduite absolument comme je l'ai indiqué dans une précédente note, pour le paraéthyltoluène.

C'est surtout pour le paracymène qu'il est indispensable de distiller plusieurs fois sur le sodium pour enlever le parabromotoluène qui s'y trouve *toujours* mélangé, car les points d'ébullition des deux corps sont très voisins (183-184° pour le carbure, 185°,5 pour le parabromotoluène).

300 grammes de parabromotoluène pur fondant à 28°,5 m'ont donné exactement 90 grammes de cymène normal pur passant à la température corrigée de 183-184°.

Action de l'acide sulfurique sur le cymène normal. — Elle a été étudiée par Fittig (*loc. cit.*) et par Widmann (*loc. cit.*). Le premier dissolvait l'hydrocarbure dans l'acide sulfurique fumant; ce dernier dans 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré et au bain-marie.

J'ai suivi ce dernier procédé. La dissolution de l'hydrocarbure est très rapide. Dès qu'elle est complète on laisse refroidir, on dilue le liquide acide dans de l'eau distillée et on sature par le carbonate de baryum.

90 grammes de cymène normal m'ont donné, après filtration et évaporation des liqueurs à 100°, 195 grammes d'un produit solide constitué par un mélange de deux sels monosulfoconjugés barytiques isomères, inégalement solubles dans l'eau.

Le moins soluble, le sel α, a pour constitution

$$\left(CH^3\overset{SO^3}{\langle\bigcirc\rangle}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3\right)^2 Ba + H^2O$$

d'après Widmann, le plus soluble, le sel β :

$$\left(CH^3\overset{SO^3}{\langle\bigcirc\rangle}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3\right)^2 Ba + 4H^2O$$

Le sel α ne perd son eau entièrement qu'à 160°; le sel β devient anhydre à 100°.

J'ai séparé ces deux sels de la même façon que j'ai séparé les deux sels barytiques du paraéthyltoluène. Cette séparation est toutefois plus difficile que pour les sels de ce dernier carbure, car les produits sont moins purs.

Le sel α, une fois bien purifié et desséché sur des gâteaux de plâtre, se présente sous le même aspect que le sel α du paraéthyltoluène : plaques micacées brillantes, formées de prismes hexagonaux. Je ne l'ai pas trouvé hygroscopique; Widmann au contraire lui reconnaît ce caractère.

Le sel β qui se forme en très petite quantité par rapport au sel α se présente tout d'abord en masses non cristallisées formées d'aiguilles microscopiques groupées. On peut, après un grand nombre d'essais, le faire cristalliser.

Phénol α. — J'ai préparé ce phénol en fondant le sel sulfoconjugué potassique α avec 3 fois son poids de potasse; 100 grammes de sel m'ont donné 39 grammes de phénol.

Ce phénol est un liquide très caustique qui bout à la température de 234-235° (température corrigée 239°,4-240°5) sous la pression réduite de 757 millimètres; il jaunit rapidement à la lumière; son odeur est forte, en même temps que très aromatique. Cette odeur agréable se perçoit surtout si on dépose quelques gouttes de phénol dans un verre et qu'on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée. Il est soluble dans les principaux dissolvants, mais très peu dans l'eau froide. Une goutte de perchlorure de fer, développe dans sa solution aqueuse une coloration *légèrement* verdâtre. Il ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel. D'après la constitution de l'acide sulfoconjugué α qui m'a fourni ce phénol, ce corps doit avoir la constitution :

$$CH^3\langle\ \overset{OH}{C_6H_3}\ \rangle CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Les différents groupements sont assemblés comme dans le carvacrol, mais ce dernier phénol possède le groupe isopropyle au lieu du groupe propyle.

Analyse.

	I.	II.
Matière employée	0gr,221	0gr,2351
Acide carbonique	0,649	0,6889
Eau	0,185	0,1964

soit en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^3.CH^3.C^3H^7.OH$.
Carbone	80.090	79.915	80
Hydrogène	9.301	9.282	9.333

La quantité de sel barytique β pur que j'ai préparé étant très faible, je n'ai pu encore préparer le phénol β correspondant.

Indophénol du phénol α (méthylparapropylbenzoquinonediméthylanilimide)

$$O\langle\ \overset{C^3H^7}{\underset{CH^3}{C_6H_2}}\ \rangle C{=}Az\text{-}C^6H^4\text{-}Az(CH^3)^2$$

— J'ai préparé cette matière colorante d'après la méthode générale.

J'ai obtenu une pâte rouge cuivrée très belle, possédant les caractères physiques et chimiques communs aux indophénols, mais jusqu'ici je n'ai pu avoir des cristaux. Cet insuccès doit tenir probablement à la température assez élevée à laquelle j'ai dû opérer. Je compte réussir bien mieux par les froids de l'hiver.

Dans tous les cas, cette pâte s'est comportée absolument comme les indophénols cristallisés car elle m'a donné avec un très bon rendement la *méthylparapropylbenzoquinone*

$$O\langle C_6H_2(CH^3)(C^3H^7) \rangle O$$

liquide d'une très belle couleur rouge rubis, que je décrirai dans une prochaine note.

N° 163. — Sur l'indophénol du méthylparaéthylphénol α et sur une nouvelle quinone : la paraéthyltoluquinone; par **M. H. P. BAYRAC.**

Indophénol du méthylparaéthylphénol α (paraéthyltoluquinone-diméthylanilimide)

$$O\langle C_6H_2(CH^3)(C^2H^5) \rangle C{=}Az\text{-}C^6H^4\text{-}Az(CH^3)^2 \quad \text{ou} \quad O\langle C_6H_2(CH^3)(C^2H^5) \rangle C{=}Az\text{-}C^6H^4\text{-}Az(CH^3)^2$$

— J'ai obtenu cette matière colorante bleue au moyen du procédé que j'ai déjà indiqué (*Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. 11, p. 1131). Elle se présente sous forme de longues aiguilles de couleur vert cantharide, fondant à 77°; elle possède les caractères physiques et chimiques communs à cette classe de composés.

Analyse. — Combustion.

	gr
Prise d'essai	0,244
Acide carbonique	0,6798
Eau	0,1636

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2OCH^3.C^2H^5=Az-C^6H^4-Az(CH^3)^2$
Carbone	75.982	76.119
Hydrogène	7.450	7.462

Dosage de l'azote.

Matière	$0^{gr},3121$
Azote en volume	$28^{cc},5$
Pression réduite	757^{mm}
Température	$22°$

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3OCH^3.C^6H^3{=}Az{-}C^6H^4{-}Az(CH^3)^2$.
Azote 0/0	10.147	10.447

J'ai préparé au moyen de cet indophénol une nouvelle quinone : la *paraéthyltoluquinone*.

L'opération a été conduite comme je l'ai indiqué dans la méthode générale de préparation des quinones [Voir *Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 1129].

La quinone se forme très facilement et avec un rendement à peu près théorique. Entraînée par la vapeur d'eau, elle se présente sous forme de masses à cassure saccharoïde, jaune d'or, brillantes qui donnent au toucher une sensation de corps gras. Peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude d'où elle se précipite par refroidissement en plaques brillantes, d'un beau jaune. Très soluble dans l'éther, par évaporation spontanée de la solution éthérée on obtient des aiguilles jaunes.

La paraéthyltoluquinone possède une odeur très désagréable; elle irrite les muqueuses, elle fond à 55°,3. Elle se réduit facilement par le bisulfite de sodium en solution concentrée et saturée d'acide sulfureux, en donnant une hydroquinone qui se présente sous forme de tablettes brillantes fondant à 165° qui elle-même s'oxyde facilement par une solution d'acide chromique en reproduisant la paraéthyltoluquinone.

Sa constitution déduite de son mode de préparation est :

O

CH^3 ⟨ ⟩ C^2H^5

O

Combustion.

	I.	II.
Matière employée	$0^{gr},251$	$0^{gr},2204$
Acide carbonique	0,6635	0,5808
Eau	0,1496	0,1294

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $C^6H^2OOCH^3C^2H^5$. (1)(4)
Carbone	72.093	71.87	72
Hydrogène	6.625	6.524	6.666

N° 164. — Action du chlorure de zinc sur la résorcine; par M. E. GRIMAUX.

L'action du chlorure de zinc sur la résorcine en présence de divers corps a été souvent étudiée, mais on ne paraît pas avoir cherché quels sont les produits que fournit le chlorure de zinc en agissant sur la résorcine seule. J'ai étudié cette réaction pour essayer d'obtenir le véritable éther résorcinique $HO\text{-}C^6H^4\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}OH$, mais elle a fourni des résultats différents.

Quand on chauffe parties égales de résorcine et de chlorure de zinc au bain d'huile, on constate que la réaction commence à se déclarer vers 130°; en maintenant le mélange pendant cinq à six heures à 135-145°, on obtient, outre une grande quantité de résorcine (jusqu'à 50 0/0) qui n'a pas réagi, des matières résineuses jaune brun à fluorescence verte dans les alcalis, et en très petite quantité, deux corps cristallisables, incolores, fondant l'un à 225°, l'autre à 261°.

Pour les isoler, on opère de la façon suivante : On chauffe la masse avec son poids d'eau, à l'ébullition, on laisse refroidir et l'on filtre. Cette solution qui renferme la résorcine non attaquée et le chlorure de zinc est fortement colorée en jaune. Abandonnée à elle-même, elle dépose spontanément pendant plusieurs jours des cristaux mélangés de matières résineuses, qui s'attachent en grande partie aux parois du ballon. Après une semaine, quand ce dépôt n'augmente plus, on recueille les cristaux et on les purifie par deux ou trois cristallisations dans 100 parties d'eau bouillante, en présence de noir animal; il se sépare par le refroidissement des aiguilles incolores ou faiblement colorées, se dissolvant dans les alcalis avec une fluorescence bleue et fondant à 225°. On obtient de nouvelles quantités de ce corps en reprenant la résine, à cinq ou six reprises, par son poids d'eau bouillante; et purifiant le dépôt de la même manière.

La résine, insoluble dans l'eau, est séchée et reprise par le toluène à l'ébullition, environ 50 parties. Le toluène par refroidissement dépose des cristaux durs que l'on purifie par des cristallisations dans 20 parties d'alcool à 50° bouillant, en présence de noir animal.

Enfin les portions insolubles dans l'eau et le toluène, qui forment la plus grande partie du produit de la réaction, constituent une poudre amorphe, brun-rouge, se dissolvant dans les alcalis en rouge-brun avec fluorescence verte intense. Cette substance paraît identique avec le corps obtenu par Barth et Weidell dans

l'action à 180° de l'acide chlorhydrique sur la résorcine, et appelé improprement *éther résorcinique*.

Corps fusible à 225°. — Il est en petites aiguilles incolores, sublimable en aiguilles cotonneuses, solubles dans l'alcool, l'acétone, peu soluble dans l'éther, se dissolvant dans 100 parties d'eau bouillante. Ses solutions aqueuses froides présentent une fluorescence bleue qui augmente considérablement quand on le dissout dans les alcalis., La fluorescence de la solution ammoniacale est encore visible à un trois-millionième. Il se dissout également avec fluorescence bleue dans l'acide sulfurique concentré. Sa solution aqueuse bouillante additionnée d'eau de brome, fournit un précipité qui purifié par recristallisation dans l'alcool à 50°, fond à 194° et se dissout dans les alcalis avec une fluorescence verte.

Tous ces caractères, ainsi que l'analyse centésimale (1) identifient ce corps avec l'ombelliférone ou oxycoumarine $C^9H^6O^3$. Il ne s'en forme environ que 1 0/0 de la résorcine mise en réaction. Ce faible rendement vient de ce que l'ombelliférone chauffée avec de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc se transforme en matières résineuses, à fluorescence alcaline verte.

La formation de l'ombelliférone explique le fait observé par Brunner, qui, en faisant réagir la nitrobenzine sur la résorcine en présence de chlorure de zinc, a observé la production d'un corps à fluorescence bleue qu'il n'a pas isolé, et dans la production duquel la nitrobenzine ne joue aucun rôle.

Corps fusible à 261°. — Il est en petites aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'éther, se dissolvant à l'ébullition dans 20 parties d'alcool à 50°; et dans 100 parties de toluène. Il se sublime avec décomposition partielle en longues aiguilles ressemblant à celles de l'anhydride phtalique. Peu soluble dans l'ammoniaque, il se dissout dans la potasse, et ses solutions alcalines ne présentent aucune fluorescence.

Il n'est pas coloré par le chlorure ferrique. Chauffé avec du chlorure de zinc ou de l'acide sulfurique, il se détruit avec formation de corps à fluorescence alcaline verte. Aussi ne se forme-t-il qu'en petite quantité : 5 à 6 pour 100 de la résorcine entrée en réaction.

Chauffé avec de l'anhydride phtalique, il ne donne aucune réaction apparente, rien de comparable à la fluorescéine.

(1) Analyse :

	Trouvé		Calculé
	I.	II.	pour $C^9H^6O^3$.
C	66.55	66.45	66.66
H	3.84	3.58	3.70

L'analyse conduit à la formule $C^{24}H^{18}O^5$, qui réprésente l'union de 4 molécules de résorcine avec élimination de 3 molécules d'eau (1).

Ce corps qui se trouve en trop petite quantité pour qu'on puisse en déterminer la constitution ne me paraît pas prendre naissance par perte d'eau faite aux dépens des groupes OH de la résorcine, et constituer un éther résorcinique analogue aux alcools polyéthyléniques, éther qui réagirait sur l'anhydride phtalique. Il me semble plutôt qu'une partie de l'hydrogène enlevé, doit l'être au groupe C^6H^4. La même observation s'applique aux corps décrits par Barth et Weidell, sous le nom d'éthers résorciniques, et qui me semblent devoir être représentés par un poids moléculaire très élevé. A l'appui de cette manière de voir, on doit signaler le fait observé par Barth et Weidell, qui, en oxydant leurs produits de condensation de la résorcine, ont obtenu de l'acide métaphtalique. La formation de cet acide porte à admettre dans les produits de condensation de la résorcine, l'existence de groupes $C^6H^4 < {C^6 \ldots \atop C^6 \ldots}$ en position méta.

N° 165. — Action de l'anhydride camphorique sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Formation d'un nouvel acide cétonique; par M. E. BURCKER.

J'ai déjà fait connaître (2) un certain nombre de corps qui prennent naissance lorsqu'on fait réagir l'anhydride camphorique sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium. Dans ces derniers temps, j'ai réussi à isoler un nouveau composé qui semble se former principalement vers la fin de la réaction, on observe à ce moment en même temps qu'un abaissement de température, un dégagement très énergique de gaz, et si l'on a soin de les faire passer dans l'eau, afin d'absorber l'acide chlorhydrique, on peut recueillir une proportion notable d'un autre gaz qui présente tous les caractères de l'oxyde de carbone.

Le produit de cette réaction, traité ensuite suivant la méthode

(1) Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{18}O^5$.
C	74.13	74.61
H	4.67	4.66

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. 4, p. 112; *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 119, p. 426.

ordinaire (eau, potasse et acide chlorhydrique), donne finalement un corps résineux, légèrement jaunâtre, qui, à la suite d'un certain nombre de purifications obtenues par son passage dans des combinaisons salines, sa précipitation par les acides et sa cristallisation dans l'alcool, se présente sous la forme de petits cristaux blancs, d'aspect nacré, dont la composition répond à la formule $C^{15}H^{20}O^{2}$.

Sa formation peut être exprimée par l'équation suivante :

$$C^{10}H^{14}O^{3} + C^{6}H^{6} = CO + C^{15}H^{20}O^{2}.$$

L'analyse de ce produit, effectuée un très grand nombre de fois, a toujours donné des chiffres de carbone et d'hydrogène qui répondent exactement à ceux que la théorie lui assigne :

	Trouvé (moyenne d'un grand nombre d'analyses).	Calculé pour $C^{15}H^{20}O^{2}$.
C........................	77.17 %	77.58 %
H........................	8.58	8.62

ce corps présente les propriétés d'un acide faible : il agit sur le tournesol et sur la phtaléine du phénol, mais n'influence pas l'orangé III Poirier. Avec les bases alcalines, il forme des sels cristallisés qui sont facilement décomposés par les acides, même par l'acide carbonique ; c'est en utilisant cette dernière propriété que j'ai pu isoler le produit parfaitement pur et bien cristallisé.

Le sel ammoniacal a été préparé en faisant passer un courant d'ammoniaque dans la solution alcoolique de l'acide : il se décompose très rapidement au contact de l'air, en perdant son ammoniaque.

Le sel de baryum, obtenu, soit par double décomposition à l'aide du sel de potassium et de l'azotate de baryum, soit par combinaison directe de l'acide et de la baryte, se présente sous la forme de petits cristaux blancs d'aspect nacré, contenant 9 molécules d'eau de cristallisation ; l'analyse de ce sel, desséché à 100° a donné :

	Trouvé.	Théorie pour $(C^{15}H^{19}O^{2})^{2}Ba$.
Ba 0/0........................	22.66	22.87

Le sel d'argent constitue un précipité blanc qui se forme par double décomposition ; il laisse à la calcination, après dessication à 100° :

	Trouvé.	Théorie pour $C^{15}H^{19}AgO^{2}$.
Ag 0/0........................	31.3	31.85

On peut former de même, par double décomposition, et très fa-

cilement, les sels de cuivre (vert), de cobalt (rose), de nickel (blanc verdâtre), de zinc (blanc), de plomb (blanc).

L'acide, préparé comme il est dit plus haut, est à peu près complètement insoluble dans l'eau; il se dissout difficilement dans la ligroïne, un peu mieux dans le benzène, et très facilement dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Il fond à 135-137° et bout à 320°, sous la pression de 760 millimètres, à 250° dans le vide.

Son poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique de M. Raoult a été trouvé égal à 224 (théorie 232).

Il possède un pouvoir rotatoire dextrogyre.

Éther éthylique de l'acide. — En faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers une solution alcoolique du corps, on obtient par évaporation un composé cristallisé, très facilement soluble dans l'éther de pétrole, d'où il se dépose en très beaux cristaux, fusibles à 48-50°. Ces cristaux, dont je dois la détermination à l'obligeance de M. Dufet, présentent les caractères cristallographiques suivants :

Cristaux clinorhombiques formés des faces p (001), m (110), e^1 (011), h^1 (100), o^1 (101); clivage parfait suivant p. Hémièdres; les faces e^1 se montrent seulement sur la partie positive de l'axe b; la partie gauche des cristaux est formée de faces arrondies et indéterminables :

$$a : b : c = 1,3715 : 1 : 2,4290.$$

Propriétés optiques. — Plan des axes parallèle à g^1 (010). Un des axes se voit dans p et fait, dans l'air avec la normale à p, un angle d'environ 50°, dans l'angle aigu des axes. L'angle intérieur avec la normale à p, a été estimé, par suite des mesures par réflexion totale, à 20°51'. L'autre axe est presque parallèle à p, et se trouve dans l'angle obtus des axes cristallographiques. Le centre des anneaux est trop près de la limite de réflexion totale pour servir même dans un liquide très réfrigérent. Les indices, évalués par réflexion totale sur une face p, dans l'iodomercurate de sodium, ont été trouvés égaux à :

n_g	1.612
n_m	1.578
n_p	1.517

Ces mesures ne sont qu'approximatives; il est impossible de tailler les cristaux à cause de leur fragilité,

Ce composé a donné à l'analyse des chiffres de carbone et d'hydrogène qui correspondent exactement à la formule $C^{15}H^{19}(C^2H^5)O^2$,

	Trouvé.	Théorie.
C..........................	78.4 °/₀	78.46 °/₀
H..........................	9.3	9.23

L'éther méthylique $C^{15}H^{19}(CH^3)O^2$, se forme aussi facilement que le précédent, lorsque l'on traite par l'acide chlorhydrique gazeux, une solution de l'acide dans l'alcool méthylique; il se dissout moins facilement que le premier dans la ligroïne d'où on l'obtient sous la forme de longues aiguilles qui semblent appartenir aussi au système clinorhombique. Il fond à 85-87°.

Ces deux éthers ne sont saponifiés que très difficilement par les alcalis; l'acide sulfurique les décompose instantanément.

Constitution. — La constitution du composé ainsi obtenu par action de l'anhydride camphorique sur le benzène, se déduit facilement et nettement de celle qui a été assignée par M. Friedel à l'acide camphorique; sa formation est une nouvelle preuve de l'exactitude de cette dernière; elle doit donc être représentée de la manière suivante :

C^6H^5
|
COH
(hexagone) CO

c'est, du reste, la seule formule de constitution qui soit en concordance avec son mode de formation et avec ses propriétés qui sont celles d'un composé à double fonction, alcoolique et cétonique, et dont la faible acidité est due au voisinage du carboxyle et de l'oxhydryle alcoolique.

On remarquera l'analogie que présente cette constitution avec celle qui est attribuée à l'acide campholique

CH^3
|
COH
(hexagone) CO

si bien étudié dans ces derniers temps par M. Guerbet ; les propriétés des deux acides sont également très voisines les unes des autres, avec cette différence pourtant, que le corps que je viens de

former, produit très facilement des éthers, ce qui doit être attribué, sans doute, à la présence du radical C^6H^5 au voisinage de l'oxhydryle alcoolique. Ces éthers, comme ceux de l'acide campholique, ne sont saponifiés que très difficilement par les alcalis. Dans ces recherches, que je continue, j'ai été aidé avec beaucoup de zèle et d'intelligence par M. Blanc, ancien élève de l'école municipale de physique et de chimie, actuellement employé dans mon laboratoire.

N° 166. — Sur les matières colorantes sulfonées dérivées du triphénylméthane. Étude des « bleus patentés »; par **M. Maurice PRUD'HOMME.**

PREMIÈRE PARTIE.

Il existe une classe de matières colorantes sulfonées, dérivées du triphénylméthane, qui sont connues sous le nom générique de « bleus patentés » et possèdent des propriétés spéciales et une constitution toute particulière.

Pour les préparer (1), on commence par condenser la *méta*-nitrobenzaldéhyde avec une amine ditralcoylée, comme la diméthylaniline, la diéthylaniline, etc. Le groupe AzO^2 de la leucobase nitrée est réduit et remplacé par AzH^2. On diazote et fait bouillir la solution aqueuse, pour transformer l'amidogène en hydroxyle. La leucobase ainsi obtenue (avec la diéthylaniline, par exemple) est $H\text{-}C\begin{cases}C^6H^4.OH\,(3)\\(C^6H^4.Az(C^2H^5)^2)^2\end{cases}$ et peut être considérée comme la leucobase d'un vert malachite hydroxylé en *méta*. Oxydée en solution acide par le peroxyde de plomb, elle donne un vert semblable au vert malachite.

Le « bleu patenté », dénommé *carmin bleu breveté surfin*, s'obtient, soit en sulfonant la leucobase mentionnée plus haut et en oxydant ultérieurement par PbO^2, en présence d'acide sulfurique étendu, la leucobase sulfonée, soit en sulfonant le carbinol, produit de l'oxydation de la leucobase. On étend d'eau et sature l'acide par le carbonate de chaux. La sulfonation se fait dans le noyau non aminé et y introduit deux SO^3H.

C'est sur ce produit qu'ont porté mes essais. Mais pour les mettre à l'abri du reproche d'ambigüité qu'on pourrait leur faire, par suite de l'emploi exclusif d'un produit commercial, j'ai eu soin de pré-

(1) FRIEDLAENDER, *Theer Farben Fabrikation*, 2e partie, p. 81. — Brevet allemand n° 46,384 de la Farbwerke, vorm. Meister Lucius und Brünning.

parer la matière colorante, en suivant exactement les prescriptions du brevet, et d'établir l'identité complète de propriétés et de réactions des deux corps. Le carmin bleu renferme une certaine proportion de sulfate de chaux, provenant de son mode de fabrication, qu'on élimine facilement en dissolvant la matière colorante dans l'alcool.

Si ce groupe de matières colorantes se comportait comme les dérivés sulfonés ordinaires des diamido- et triamidotriphénylcarbinols, que j'ai examinés dans un travail antérieur (1), et suivait les mêmes lois au point de vue de la coloration, l'hydroxyle du carbinol devrait être remplacé par un radical d'acide dans la matière colorante bleue, tandis que le carbinol serait incolore. Les formules correspondant au corps coloré (I) et au corps incolore (II) seraient donc, en représentant par A le groupement $C^6H^4.Az(C^2H^5)^2$ et par R un radical d'acide :

$$R\text{-}C\begin{cases} C^6H^2.(SO^3)^2Ca.OH\ (3) \\ A^2 \end{cases} \quad (I), \qquad HO\text{-}C\begin{cases} C^6H^2.(SO^3)^2Ca.OH\ (3) \\ A^2 \end{cases} \quad (II).$$

Cette opinion a été soutenue par M. Rosenstiehl, dont je rappellerai brièvement les arguments (2). Les « bleus patentés » sont réputés *solides aux alcalis*. En effet, l'ammoniaque et les carbonates alcalins sont sans action sur eux, et ils ne sont décolorés que lentement à froid par les alcalis caustiques. La solution alcaline, chauffée au bain-marie, perd peu à peu sa coloration, sans jamais devenir complètement incolore ; elle conserve une teinte violet rouge, qu'il faut attribuer à une action secondaire de la soude, comme je le montrerai plus loin. Quand on ajoute une quantité d'acide convenable à cette liqueur, de manière à la rendre acide, mais sans excès, la coloration revient en peu de jours à froid, en peu d'heures à chaud, et la dissolution teint la laine et la soie avec la même nuance que la matière primitive.

D'après M. Rosenstiehl, « on peut interpréter la décoloration comme résultant de la saponification de l'éther coloré.

« Le retour de la coloration correspond à l'éthérification du carbinol complexe.

« Ces matières offrent des exemples de dérivés amidés du triphénylcarbinol, dans lesquels la fonction alcool tertiaire se rapproche le plus de celle des alcools de la série grasse ; la saponifi-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. **13**, p. 221.
(2) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1894, p. 192 et 193.

cation, d'une part, l'éthérification, de l'autre, se font avec une lenteur plus accentuée que dans le cas des mêmes corps non sulfonés. »

Je vais montrer expérimentalement que les « bleus patentés » ne renferment pas de radical d'acide uni au carbone méthanique, que l'hydroxyle subsiste dans la molécule colorée, que la recoloration par les acides n'est pas due à une éthérification lente, et que, par conséquent, la décoloration est liée à une métamorphose d'un tout autre ordre qu'une saponification.

1° D'après le mode même de préparation de la couleur, où toutes les opérations se font en solution d'acide sulfurique, le radical d'acide, uni au carbone méthanique, devrait être celui de cet acide. La matière colorante devrait donc précipiter le chlorure de baryum, comme le font les sulfates de rosaniline et des bases analogues. Or, il n'en est rien.

2° La saponification par la soude donnerait, si elle avait lieu, naissance à du sulfate de soude. La solution alcaline, acidulée par l'acide chlorhydrique, devrait donc précipiter par le chlorure de baryum. Le résultat est absolument négatif.

Il n'y a donc pas de radical d'acide lié au carbone méthanique.

3° Le « bleu patenté » décompose à chaud les sels ammoniacaux, comme les diamido- et triamidotriphénylcarbinols, sulfonés et salifiés, ordinaires. Donc l'hydroxyle, uni au carbone méthanique, subsiste dans la molécule.

4° La solution alcaline, décolorée par la soude et neutralisée exactement à froid, se recolore lentement à froid (contrairement à ce qu'a observé M. Rosenstiehl), et en quelques minutes à l'ébullition. La recoloration se fait même si l'on ajoute de l'ammoniaque ou du carbonate de soude à la liqueur neutre.

La recoloration n'est donc pas due à un phénomène d'éthérification, puisqu'elle se produit hors de la présence d'un acide, mais à une simple hydratation.

Le « bleu patenté » possède donc la formule (II). En présence d'une quantité d'acide convenable, il échange instantanément son hydroxyle contre le radical de l'acide. Cette substitution entraîne une modification dans la nuance de la couleur, qui devient plus verte. La formule (I) correspond donc aussi à un corps coloré, comparable au vert acide, qui dérive de la base sulfonée du vert malachite.

Je résumerai l'ensemble des résultats que m'a donnés l'étude des matières colorantes sulfonées provenant des diamido- et triamidotriphénylcarbinols, en disant que, dans l'état actuel de nos

connaissances, elles peuvent se ramener à l'un des trois types suivants :

1° *Triamidotriphénylcarbiuol* $R\text{-}C\equiv[C^6H^{4-n}.(SO^3Na)^n.AzM^2]^3$.

R représente un radical d'acide, M l'hydrogène ou bien un radical d'alcool ou de phénol.

Les trois noyaux ne sont pas forcément sulfonés ; ils peuvent différer par la nature des M, variables même dans un groupe AzM^2.

2° *Diamidotriphénylcarbinol* $R\text{-}C\begin{matrix}\diagup C^6H^{5-n}.(SO^3Na)^n \\ \diagdown [C^6H^{4-p}.(SONa)^p.AzM^2]^2\end{matrix}$

n ne peut être nul, en même temps que p, dans un des noyaux aminés. Mais p peut être nul dans ces deux noyaux. Si n et p ne sont pas nuls, ils sont égaux à l'unité.

3° $HO\text{-}C\begin{matrix}\diagup C^6H^{4-n}.(SO^3Na)^n.OH\ (3) \\ \diagdown (C^6H^4.AzM^2)^2\end{matrix}$.

Ces trois types correspondent à tous les cas connus.

DEUXIÈME PARTIE.

Action de la soude caustique sur le « bleu patenté ». — Le « bleu patenté » n'est décoloré à froid, par la soude caustique assez concentrée (15° B.), qu'après un contact de plusieurs jours. La légère nuance violet rouge que conserve la liqueur provient d'une action secondaire qui se manifeste même à froid, mais n'est complète qu'à la suite d'une ébullition prolongée. Il se produit alors un dégagement de vapeurs de diéthylamine, facile à recueillir en solution aqueuse et à caractériser. Cette base se forme (comme dans l'action de la soude sur la nitrosodiéthylaniline) aux dépens des groupements $C^6H^4.Az(C^2H^5)^2$, qui passent à l'état de C^6H^4OH, avec production d'une aurine sulfonée de nature spéciale, puisque l'hydroxyle d'un des noyaux benzéniques est situé non en *para*, mais en *méta*.

Le sel de soude de cette aurine ressemble fort à celui de l'aurine ordinaire, dont il possède la coloration rouge cerise, et se distingue aussi par son manque d'affinité pour les fibres animales. Les acides font virer la solution rouge au jaune orangé, en mettant en liberté l'aurine sulfonée, qui teint faiblement la soie en jaune, comme l'aurine ordinaire.

Pour opérer cette transformation, on peut aussi partir de la solution de bleu décolorée à froid par la soude et la chauffer à l'ébullition. Elle se recolore peu à peu en rouge.

La solution alcoolique de soude agit à chaud dans le même sens, mais plus énergiquement que la lessive.

La solution de « bleu patenté » décoloré à froid par la soude présente les particularités suivantes :

1° Étendue d'eau et chauffée au bain-marie avec de la poudre de zinc, elle régénère très lentement le leuco-dérivé du bleu, en quinze à dix-huit heures environ, tandis que le bleu lui-même se réduit très rapidement dans les mêmes conditions, en un quart d'heure à peu près.

2° Rendue acide par un excès d'acide acétique et traitée par PbO^2, elle donne naissance à de la *tétraéthylbenzidine*. La solution alcaline décolorée, renfermant un poids déterminé de matière colorante, est étendue d'eau et refroidie ; on sature la soude au moyen d'un acide, en évitant tout échauffement de la liqueur. Puis on ajoute une quantité convenable d'acide acétique, et on introduit 1 molécule de PbO^2 pour 1 molécule de matière colorante. Après un repos d'une demi-heure, on filtre et lave sur filtre ; puis on traite le produit par de l'eau ammoniacale à chaud ; on filtre, lave et sèche à l'air.

Le corps grisâtre ainsi obtenu, purifié par précipitation de son chlorhydrate, puis par cristallisation dans l'alcool, fond à 85°, point de fusion de la tétraéthylbenzidine. Traité par les oxydants, il donne une matière colorante verte, semblable à celle qu'a signalée M. Ch. Lauth pour la tétraméthylbenzidine, teignant la soie en un vert-pré éphémère.

L'acide nitrique, étendu de 9 parties d'eau en volume, le dissout à la température du bain-marie : la solution jaune d'or filtrée laisse déposer par refroidissement des petits cristaux orangés qui, par analogie avec la tétraméthylbenzidine, doivent être constitués par de la dinitrotétraéthylbenzidine.

Cette production de tétraéthylbenzidine est analogue à la transformation en tétraméthylbenzidine du tétraméthyldiamidodiphénylhydrol, que M. Rosenstiehl a obtenue en oxydant ce corps au moyen de PbO^2, et représente ainsi (1) :

$$\begin{matrix} A \\ A \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + O^2 = H^2O + CO^2 + \begin{matrix} A \\ | \\ A \end{matrix}.$$

Tétraméthyl-diamido-diphénylhydrol. Tétra-méthyl-benzidine.

Elle témoigne de la présence dans la molécule d'un O, lié au

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 275.

carbone méthanique, mais non plus à l'état de OH, caractéristique de la coloration dans le « bleu patenté ». Du reste, cette matière colorante, traitée par PbO^2 en solution acide, c'est-à-dire dans des conditions où l'hydroxyle est remplacé par un radical d'acide, ne donne pas de tétraéthylbenzidine.

J'ajouterai que le second terme de la décomposition par oxydation du bleu décoloré est, selon toutes probabilités, l'acide *m.*-oxybenzoïque disulfoné.

3° La solution de bleu patenté, décolorée à froid par la soude et neutralisée par un acide, se recolore par régénération de la matière colorante primitive, et par suite d'une simple *hydratation*, comme je l'ai indiqué dans la première partie de ce travail.

Ces trois phénomènes, fixation d'hydrogène régénérant le leucodérivé du bleu, formation de tétraéthylbenzidine par oxydation et enfin reconstitution du bleu par hydratation, répondent à la formule suivante, pour la matière colorante décolorée par la soude.

$$A^2{=}C{-}C^6H^2.(SO^3)^2Ca \quad \text{(avec pont O (3) entre C et } C^6H^2\text{)},$$

c'est-à-dire que l'action de la soude a pour effet de condenser, avec élimination de H^2O, l'hydroxyle lié au carbone méthanique et l'hydroxyle en *méta* du noyau benzénique disulfoné.

Ce résultat est encore confirmé par les considérations suivantes. Le vert Helvétia, décoloré exactement par la soude, ne diffère essentiellement du « bleu patenté » que par l'hydroxyle en *méta* et les formules comparatives des deux corps peuvent s'écrire, pour mieux montrer les analogies, en remplaçant $(SO^3)^2Ca$ par $(SO^3Na)^2$,

$$HO{-}C\begin{cases} C^6H^3.(SO^3Na)^2 \\ A^2 \end{cases}, \qquad HO{-}C\begin{cases} C^6H^2.(SO^3Na)^2.OH\ (3) \\ A^2 \end{cases}.$$

Vert Helvétia (décoloré). Bleu patenté (coloré).

La coloration du second doit donc être attribuée uniquement à la présence de l'hydroxyle en *méta*, dont seule la suppression momentanée pourra amener la décoloration. D'autre part, l'hydroxyle lié au carbone méthanique est, lui aussi, indispensable à la coloration. De plus, la soude caustique est sans action sur le leucodérivé du bleu. Le phénomène de décoloration dépend donc de la réaction mutuelle des deux hydroxyles.

L'étude de la base, qui par sulfonation donne naissance au « bleu patenté », vient encore, par la similitude des résultats, corroborer cet ensemble de faits.

Tout d'abord, comme les groupements SO^3H ne sont pas des chromophores, c'est-à-dire que leur introduction dans un noyau chromogène n'y détermine pas la coloration, on peut prévoir que cette base sera *colorée*, à l'encontre de ce qui a lieu pour les bases des fuchsines en général, et en particulier pour celles du vert malachite, ou de ce même colorant nitré ou aminé, termes intermédiaires de transition, jusqu'à la base en question. Quand on traite, en effet, par l'ammoniaque la solution du chlorhydrate cristallisé de cette base, elle se précipite à l'état de flocons colorés en vert qui, desséchés dans le vide, constituent une masse vert foncé. Celle-ci se dissout facilement dans l'alcool et sa solution est d'une intensité comparable à celle du chlorhydrate dont elle provient. La solution alcoolique teint la soie, la laine et le coton mordancé en tannate d'antimoine. La base peut donc être considérée comme une matière colorée et colorante à la fois.

Nous avons donc là un exemple d'un carbinol, qui est une matière colorante, comme son dérivé sulfoné.

Si les SO^3H ne sont pas des chromophores, ils possèdent néanmoins, au cas particulier, la propriété de modifier la nuance qu'ils font passer du vert au bleu.

Cette base présente des propriétés analogues à celles que nous avons décrites pour son dérivé sulfoné.

La soude la décolore lentement à froid, plus rapidement au bain-marie, surtout si on l'a dissoute au préalable dans l'alcool, et la liqueur se remplit de petits cristaux incolores, en paillettes miroitantes. On peut les séparer par décantation des eaux-mères, fortement alcalines. En saturant par un acide, ou au moyen du sel ammoniac, le petit excès de soude qu'ils renferment, on obtient un précipité incolore, qui se recolore peu à peu en vert foncé, par régénération de la base primitive ; celle-ci reparaît douée de toutes ses propriétés, momentanément abolies. La transformation complète se fait en vingt-quatre heures environ.

Il est presque superflu de faire remarquer que, dans ces conditions, il est impossible d'isoler le corps incolore, pour le soumettre à l'analyse.

Si l'on fait bouillir un mélange de soude concentrée et de la base verte, on constate un dégagement de diéthylamine, et la liqueur prend une teinte légèrement rosée. Mais la base est infiniment plus résistante que son dérivé sulfoné, et je n'oserais affirmer la formation d'aurine dans ce cas.

Les petits cristaux incolores, traités rapidement et en solution

acétique refroidie par PbO^2, donnent de la tétraéthylbenzidine. Le chlorhydrate de la base verte n'en donne pas.

Les conclusions sont donc les mêmes que pour le « bleu patenté », et la base décolorée par la soude représente le produit de condensation des deux hydroxyles

$$[C^6H^4.Az(C^2H^5)^2]^2{=}C{-}C^6H^4 \quad \text{(avec pont O entre C et } C^6H^4 \text{ en (3))}.$$

Je terminerai cette note par quelques considérations sur le principe de la coloration dans les dérivés du méthane deux et trois fois phénylés.

Les premières idées sur ce sujet sont dues à V. v. Richter. Elles ont été reprises et généralisées par M. Rosenstiehl qui, en combinant les observations de v. Richter avec le principe suivant, énoncé par M. Nœlting : « les matières colorantes triphénylméthaniques sont des dérivés du paramidotriphénylcarbinol et de ses produits de substitution alcoylés et phénylés », a formulé les conditions pour qu'un dérivé du méthane phénylé soit une matière colorante (1).

« Il faut que dans le méthane phénylé l'un des C^6H^5, pour le moins, soit substitué en *para* (par $AzH^2.OH$ ou AzO^2), par rapport au C méthanique qui, lui-même, doit être uni à un radical de fonctions chimiques opposées. »

On sait, du reste, que seules les matières colorantes qui ont au moins deux groupes phényliques substitués en *para* ont un intérêt pratique.

Dans le cas qui nous occupe, nous avons deux matières colorantes, un carbinol et son dérivé sulfoné, qui ne diffèrent que par la présence d'un hydroxyle en *méta* de leurs analogues incolores de la série du vert malachite.

La règle énoncée plus haut semble donc singulièrement en défaut, le carbone méthanique n'étant pas uni à un radical de fonctions chimiques opposées à celui des groupes $Az(C^2H^5)^2$, mais bien à l'hydroxyle du carbinol, indifférent. Mais, d'un autre côté, il est bien établi que la coloration est due à la présence de l'OH phénolique, c'est-à-dire présentant des fonctions chimiques en opposition avec celles des groupes $Az(C^2H^5)^2$. D'où il ressort que le radical, qui doit déterminer la coloration, n'a pas besoin d'être uni directement au carbone méthanique ; il peut appartenir à l'un des noyaux benzéniques.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 11, p. 215.

De plus, il n'est pas assujetti à occuper dans ce noyau la position para, ce qu'on aurait pu se figurer *à priori*, puisque dans les matières colorantes en question, il se trouve en méta.

J'ajouterai que je considère néanmoins la présence de radicaux de fonctions opposées, comme le principe de la coloration. Ils doivent déterminer une orientation spéciale des noyaux benzéniques par leur action mutuelle, et c'est à ce phénomène d'origine chimique que j'attribue la cause physique de la coloration.

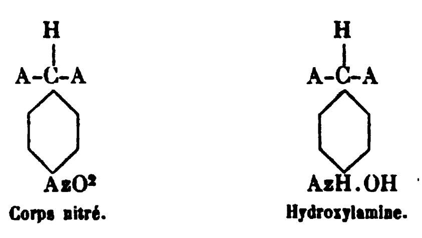
(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

N° 167. — Réduction des nitrotétraméthyldiamidotriphénylméthanes; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Quand on traite par la poudre de zinc, à la température du bain-marie, le paranitrotétraméthyldiamidotriphénylméthane, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, on constate un phénomène peu ordinaire. Si l'acide n'est pas employé en excès, il se forme dans ce milieu réducteur une matière colorante violette, qui teint le coton mordancé au tannin, la soie et la laine, en un beau violet.

D'après les travaux de MM. Gattermann, E. Bamberger, A. Wohl, etc. (1), la réduction du nitrobenzène, effectuée dans des conditions spéciales (électrolyse, poudre de zinc en liqueur neutre) donne naissance à de la phénylhydroxylamine, que les acides minéraux transforment en p.-amidophénol

Dans l'expérience actuelle, il se produit d'abord l'hydroxylamine complexe, correspondant au corps nitré [A=$C^6H^4.Az(CH^3)^2$].



Corps nitré. Hydroxylamine.

L'action de l'acide chlorhydrique détermine la migration de l'hydroxyle du radical AzH.OH; mais, la position para dans le noyau benzénique étant occupée par le carbone méthanique, l'hydroxyle se met aux lieu et place de l'hydrogène méthanique, qu'on peut considérer comme en position para vis-à-vis de AzH.OH, *mais qui est en dehors du noyau benzénique*. La leucobase passe à l'état

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1894, t. 12, p. 13, 427, 1059, 1083, 1125 et 1227.

de base colorable qui, en milieu acide, se transforme en matière colorante.

```
      OH                 Cl
      |                  |
    A-C-A              A-C-A
     / \                / \
    |   |              |   |
     \ /                \ /
     AzH²               AzH²
```

Base colorable. Matière colorante violette.

On arrive donc à ce résultat curieux, qu'en cherchant à préparer par réduction une leucobase, qui, par oxydation, doit donner une matière colorante, on obtient directement celle-ci lors de la réduction même.

Pour montrer que la réaction se passe bien ainsi, je l'ai scindée en ses deux phases, de la manière suivante :

1° On dissout 1 gramme de la leucobase paranitrée dans 20 grammes d'eau, additionnée de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire à la dissolution (soit 2 molécules), et on ajoute 50 grammes d'alcool à 90°, puis 1 gramme de poudre de zinc, et on agite bien pendant quelques minutes. Le mélange est alors chauffé, au bain-marie et au réfrigérant ascendant, pendant quarante minutes. La liqueur, peu colorée, est filtrée bouillante. L'eau en précipite des flocons jaunâtres, qui réduisent le chromate de potassium, le nitrate d'argent, la liqueur de Fehling, etc., et constituent la phénylhydroxylamine, mélangée de leucobase aminée. La réduction *à froid*, par la poudre de zinc, des solutions étendues des dérivés aromatiques nitrés, en présence de faibles quantités d'acide chlorhydrique, donne aussi naissance à des proportions notables d'hydroxylamine correspondante.

2° La phénylhydroxylamine brute, obtenue par l'un ou par l'autre de ces procédés, est dissoute dans la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique. La liqueur prend immédiatement un ton violet, qui augmente par la chaleur, jusqu'à donner une solution d'un violet intense.

En ajoutant de l'acétate de soude, on précipite la leucobase aminée, qui était restée mélangée à la matière colorante.

Celle-ci peut donc être obtenue, à l'état pur, de cette manière. En oxydant directement la leucobase par PbO^2, il n'en est pas de même, car on sait que les leucobases, qui renferment des groupes AzH^2, ne s'oxydent pas normalement. Comme on pouvait s'y attendre, les dérivés nitrés ortho et méta, traités dans les mêmes conditions, ne donnent pas de matière colorante. La solu-

tion dans l'acide chlorhydrique des phénylhydroxylamines correspondantes se colore en rouge ou en bleu peu intense et est dénuée de tout pouvoir tinctorial.

La réaction que je viens d'étudier pourra donc servir à déterminer si un radical AzO^2 occupe la position para dans les dérivés du méthane di- et triphénylé. Le diphénylméthane devra être monoaminé en para dans le noyau benzénique ne renfermant pas le groupe nitro, car le plus simple des corps de la série donnant un colorant est l'hydrol $\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}{>}C{=}(C^6H^4.AzH^2)^2$. Le triphénylméthane pourra ne pas être aminé, car le carbinol $HO{-}C{\lesssim}\begin{matrix} C^6H^4.AzH^2 \\ (C^6H^5)^2 \end{matrix}$ donne une matière colorante avec les acides.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

N° 168. — La molécule de la quinine renferme un groupement développateur; par M. E. ACKERMANN.

Par l'action de la poussière de zinc en présence de l'eau sur des sels neutres ou basiques d'alcaloïdes, il se forme des corps hydrurés à propriétés fortement réductrices. On pouvait attribuer l'action des sels d'alcaloïdes à l'acide de ces sels venant à agir sur le zinc, mettant ainsi en liberté de l'hydrogène susceptible de se fixer sur l'alcaloïde. Ces corps hydrurés, toutefois, se forment non seulement avec les sels d'alcaloïdes mais avec les alcaloïdes libres. Dans ce cas, la réaction a une portée bien plus générale, surtout si l'on se rappelle que la poussière de zinc, au contact de l'ammoniaque, dégage de l'hydrogène. Or les alcaloïdes, étant des dérivés d'amides, peuvent par hydratation donner de l'ammoniaque ou des ammoniaques composées qui, au contact du zinc donne de l'hydrogène qui est partiellement fixé.

Beaucoup de ces alcaloïdes étant des dérivés de diamines, il y avait lieu d'espérer de trouver le pouvoir développateur pour les corps provenant de leur réduction. MM. Lumière avaient déjà constaté que les homologues supérieurs des diamines développent quand la molécule comprend au moins deux groupements AzH^2 et que ces groupements sont en position ortho ou para dans un même noyau aromatique. Ils avaient de même trouvé que pour les corps à la fois hydroxylés et amidés le pouvoir développateur est en général conservé quand la molécule comprend d'autres groupements lorsque des substitutions sont faites dans les CH du noyau, à la condition qu'il reste au moins deux OH ou deux AzH^2 ou encore

un OH ou un AzH^2 et que ces dernières substitutions soient en position para ou ortho par rapport à l'autre.

Le peu de solubilité ou l'insolubilité des corps provenant de l'action de la poussière de zinc sur les alcaloïdes rend leur emploi difficile ou impossible en présence des alcalis. Mais, les employant en solution neutre ou faiblement acide avec des glaces au gélatino-bromure imbibées d'azotate d'argent, on obtient un bon développement. Dans ces conditions, il se produit un dépôt de fines molécules d'argent métallique sur les molécules du composé haloïde influencées par la lumière. La quantité de métal qui vient ainsi se superposer est d'autant plus grande que l'impression lumineuse a été elle-même plus forte, aussi l'emploi de ce révélateur, demandant quelques secondes de pose, ne conviendrait pas pour les instantanées.

Ayant chauffé en tube scellé à 100° et pendant dix heures environ 2 grammes de sulfate de quinine, 8 de poussière de zinc et 40 centimètres cubes d'eau j'ai obtenu une liqueur à propriétés fortement réductrices. C'est cette liqueur qui a été employée comme révélateur sur des plaques au gélatino-bromure plongées avant l'impression lumineuse, pendant cinq secondes environ, dans une solution à 3 0/0 de nitrate d'argent acidulée par 1 0/0 d'acide citrique, puis séchée à l'abri de la lumière. Ces plaques ont été ensuite impressionnées pendant quatre secondes environ, puis traitées au révélateur en question. L'image se développe régulièrement. On voit d'abord apparaître les grandes lumières, puis les demi-teintes et finalement les ombres. Il est clair qu'il n'y a qu'une fraction du sulfate de quinine qui a pu se dissoudre et se transformer dans les 40 centimètres cubes d'eau. Et cependant cette solution est relativement énergique parce qu'elle continue à développer même après addition du double d'eau.

Des essais sont en voie pour déterminer le plus ou moins de pouvoir développateur des autres alcaloïdes du groupe de la quinine; déjà, il est permis de dire que plusieurs d'entre eux jouissent de cette propriété, il y aura de nombreuses déductions à en tirer au point de vue de la constitution chimique de ces corps. Ces essais ont surtout un intérêt théorique.

Il y a quelque temps déjà, j'avais signalé l'analogie qui existe entre le pouvoir réducteur des sels de thalline et les produits de réduction des sels de quinine. J'ai trouvé que le tartrate de thalline développe également des glaces au gélatino-bromure imbibées d'azotate d'argent. Avec une dissolution à 3 0/0 le développement a été trop rapide, il a été meilleur avec une dissolution de 1,5

à 2 0/0 ou avec l'aide de quelques gouttes de bromure de potassium.

Les divers développements ont été faits en collaboration avec mon camarade Baire, ingénieur civil des mines.

N° 169. — Étude sur l'huile essentielle de valériane *(valériana officinalis)*, **variété sauvage** ; par **M. OLIVIÉRO.**

La racine de valériane employée provient des départements des Vosges et des Ardennes. Récoltée en septembre, elle est soumise immédiatement, étant encore fraîche, à la distillation.

Pour 60 kilogrammes de racine, il est employé environ 30 kilogrammes d'eau et on retire 25 kilogrammes de produits ; ce qui passe à la première distillation est remis sur 60 kilogrammes de racines fraîches et redistillé pour obtenir environ 25 kilogrammes d'eau distillée.

Cette eau distillée ainsi obtenue est décantée de l'huile essentielle qui surnage, et neutralisée par du carbonate d'ammoniaque.

Il faut environ 8 à 10 grammes de ce sel pour neutraliser 1 litre d'eau distillée.

Seule la racine de valériane *sauvage* donne une aussi grande quantité d'acide à neutraliser.

La racine de valériane qui se trouve en général dans le commerce est celle cultivée dans le département du Nord et en Belgique. Son huile essentielle se trouve en bien moins grande quantité et sa teneur en acides libres obtenus après distillation, est de beaucoup inférieure à celle donnée par la racine sauvage (1/3 en moins environ).

La présence des acides libres dans l'eau distillée de valériane est due, comme l'a déjà fait remarquer Bruylants, à la saponification par l'eau des éthers bornéoliques de ces acides.

1° Valérianate de bornyle :

$$C^{20}H^{16}(C^{10}H^{10}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{10}H^{10}O^{4};$$

2° Acétate de bornyle :

$$C^{20}H^{16}(C^{4}H^{4}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{4};$$

3° Formiate de bornyle :

$$C^{20}H^{16}(C^{2}H^{2}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{2}H^{2}O^{4};$$

4° Butyrate de bornyle :

$$C^{20}H^{16}(C^{8}H^{8}O^{4}) + H^{2}O^{2} = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{8}H^{8}O^{4}.$$

L'apparition de ces éthers bornéoliques dans la plante doit être

due, je pense, à l'action directe des acides valérianique, acétique et formique au moment de leur formation, sur les carbures térébenthéniques qui existent en très grande proportion dans la plante.

Il y a addition de $C^{20}H^{16}$ *à* $C^{10}H^{10}O^4$.

Ces divers acides sont donc à l'état de combinaison et n'existent pas libres dans la plante. L'odeur de la racine fraiche de valériane est très peu prononcée, et ce n'est qu'après un long séjour à l'air que l'odeur désagréable apparaît manifestement.

Lors de la préparation de l'eau distillée de valériane, si l'on a soin d'ajouter une certaine quantité d'un acide minéral, la proportion d'acides volatils obtenus est plus considérable, car le dédoublement a été beaucoup plus rapide et plus complet. L'eau à l'ébullition n'est pas suffisante pour amener le dédoublement de la totalité des éthers du bornéol. On retrouve, en effet, ces éthers dans l'huile essentielle passant à la distillation.

La racine de valériane *sauvage* contient une bien plus grande quantité d'essence que la racine de valériane cultivée. Pour se rendre compte de la localisation de cette huile essentielle dans la racine, il suffit de faire une coupe micrographique et de colorer la préparation par le réactif de M. le professeur Guignard, la « teinture acétique d'orcanette ». L'huile essentielle colorée ainsi en rose s'aperçoit presque exclusivement dans une couche subéreuse placée sous l'assise pilifère.

Je ne m'occuperai pas ici de l'étude des acides qui ont été extraits de l'eau distillée de valériane, leur histoire a été complètement traitée.

La recherche des aldéhydes a été faite dans l'huile essentielle non soumise à la rectification, et après les divers fractionnements dans les portions les plus volatiles. Des réactions faites, il résulte qu'il n'existe pas d'aldéhydes dans l'essence de valériane sauvage.

L'huile essentielle se présentait sous une couleur brune verdâtre assez foncée, elle était légèrement fluorescente, son odeur, quoique très forte, n'était cependant pas repoussante.

Les caractères physiques principaux étaient les suivants :

1° *Essence de valériane sauvage, racine fraîche, année 1891.*

Densité prise à 0°............ 0,909
Déviation polarimétrique..... $\alpha_D = (-13°,4)$; $l = 10$

2° *Essence de racine fraîche, récoltée en 1891.*

Densité prise à 0°............ 0,912
Déviation polarimétrique..... $\alpha_D = (-13°)$; $l = 10$

3° *Essence de racine fraîche, récoltée en 1892.*

Densité prise à 0°............ 0,888
Déviation polarimétrique..... $\alpha_D = (-8°,48)$; $l = 10$

Ces trois échantillons ont été mélangés, après avoir reconnu qu'ils renfermaient les mêmes principes, mais en proportions légèrement différentes, ce qui est attesté par les variations légères précédemment indiquées dans les densités et dans les pouvoirs rotatoires.

On a traité ce mélange d'essences au bain-marie pendant vingt heures par une solution alcoolique de potasse, au titre de 16 0/0 environ.

Cette opération avait pour but de saponifier les éthers bornéoliques et de débarrasser l'essence de toutes traces d'acides volatils et aussi pour empêcher la décomposition de ces éthers, à une température élevée. On sait, en effet, qu'à haute température l'éther bornéolacétique, par exemple, donne un carbure $C^{20}H^{16}$ qui est du camphène et de l'acide acétique.

Ce traitement achevé, le produit a été lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée, pour enlever l'excès de potasse et les sels potassiques formés.

Puis les eaux de lavage ont été traitées par l'éther. Ce solvant a dissous un produit cristallisant facilement, l'étude de ce corps sera traitée dans un paragraphe suivant.

Les liquides de lavages ainsi neutralisés et traités à l'éther ont été placés au bain-marie dans une large capsule à évaporation, en présence d'un excès d'alcali.

Lorsque les eaux de lavages ont été suffisamment concentrées, elles ont été placées dans un appareil à distillation et acidifiées fortement par de l'acide sulfurique.

A la distillation ont passé les acides volatils qui sont venus former, dans le ballon réfrigérant, deux couches bien distinctes, l'une aqueuse, formée d'une solution des acides acétique, formique, avec traces d'acide butyrique, l'autre huileuse, très peu importante, venant surnager la première et composée d'acide valérianique.

Ces deux couches ont été séparées, puis après avoir été neutralisées par une solution de soude, mises à cristalliser. J'ai pu obtenir une quantité appréciable d'acétate de soude, mais très peu de valérianate.

L'acide formique a été caractérisé par la réduction des nitrates

d'argent et de mercure, que cet acide opère à chaud, et par la transformation du bichlorure en calomel, en présence de cet acide.

Il n'y en a que des traces.

Tous ces acides obtenus présentaient une odeur manifeste d'acide butyrique, « odeur de beurre rance ». La recherche de cet acide en a démontré la présence, mais en faible quantité. Pour caractériser cet acide, j'ai adopté le procédé généralement employé en pareil cas.

Il consiste à traiter le mélange d'acides par la baryte ; il se forme du formiate, de l'acétate et du butyrate de baryte ; seul le butyrate de baryte est soluble dans l'alcool, les autres sels ne le sont pas.

Par ce moyen, par une série de traitements successifs, j'ai pu séparer des traces d'acide butyrique.

On voit que, par la simple distillation avec l'eau, on a obtenu la presque totalité d'acide valérianique que peut fournir la plante, ce qui semble indiquer que les éthers (bornéolvalérique) et autres composés valériques sont bien plus facilement destructibles par l'eau à 100° que les éthers acétiques qui persistent dans l'essence.

Fractionnement par distillation de l'huile volatile traitée par la potasse.

Après la saponification par la potasse alcoolique, l'essence de valériane, avons-nous dit, a été à plusieurs reprises lavée à l'eau distillée.

J'ai soumis ensuite cette essence à la distillation fractionnée, dans un appareil Lebel-Henninger à six boules.

Jusqu'à 180°, la distillation s'est faite à la pression ordinaire, le tableau suivant donnera les caractères physiques des carbures térébenthéniques qui ont été fractionnés par sept distillations successives.

NOMBRE de distillations.	TEMPÉRATURE.	POIDS.	DENSITÉ à 0°.	DÉVIATION polarimétrique $l = 10$.
VII	avant 155°	5gr	......	— 10°20
»	155-157	147	0,8004	— 10,40
»	157-159	600	0,8810	— 10,40
»	159-161	150	0,8808	— 12
»	161-164	52	0,8782	— 15,22
»	164-160	55	0,8760	— 20,10
»	170-175	30	0,8680	— 26,8
»	175-180	31	......	— 26,45

La portion (155-159) est formée entièrement de carbures térébenthéniques, désignés autrefois sous le nom unique de valérène.

Par l'action de l'acide chlorhydrique sur cette portion, j'ai pu séparer deux carbures : un terpène lévogyre et un *camphène* lévogyre.

Les portions supérieures (161-170) contiennent une petite quantité de citrène gauche.

M. Bouchardat et moi avons décrit dans une communication faite à la Société de chimie la préparation et la caractérisation de ces carbures (1); inutile d'insister de nouveau. Je tiens cependant à attirer l'attention sur la découverte du camphène dans une huile volatile ; elle montre, en effet, que ce carbure peut se former par l'acte de la végétation dans la vie intercellulaire.

Jusqu'à ce jour, en effet, le *camphène* était un carbure que l'on préparait synthétiquement dans les laboratoires, par dédoublement du monochlorhydrate de térébenthène par un oxyde tel que la potasse, la chaux ou la litharge. M. Bouchardat a également trouvé du camphène dans l'essence de lavandula spica.

Les travaux faits postérieurement en Allemagne confirment la présence de ce corps dans certaines huiles essentielles. Bertram et Valbaum, en effet, l'ont découvert dans les essences de *citronnette*, de *camphre*, de *kesso* et de *gingembre*.

Étude des produits de distillation au delà de 180°.

Après 180°, la distillation, au lieu de se faire à la pression ordinaire, s'est faite dans le vide, avec 5 centimètres de pression barométrique. Le fractionnement s'est opéré de 5 degrés en 5 degrés, et même de 2 degrés en 2 degrés pour les portions riches en bornéol.

On a poussé la distillation jusqu'à 200° ; sept distillations successives ont été faites.

Le tableau suivant indique les caractères des différentes fractions par la quantité de substances passant à chaque distillation.

Il est facile de voir la place occupée par chaque corps intéressant dont nous allons aborder l'étude.

TABLEAU

(1) Sur la présence du camphène dans l'huile essentielle de valériane (*Bull. Soc. chim.*, t. 11, p. 150; 1893).

NOMBRE de rectifications.	TEMPÉRATURE des fractionnements.	POIDS.	DÉVIATION $l = 10$.	OBSERVATIONS.
VII	115-125°	6gr	— 17°30	
»	125-130	34	— 23	
»	130-132	26	— 22,45	Portions à Bornéol.
»	132-134	62	— 25,15	
»	134-136	75	— 28	
»	136-138	120	— 27,30	A Terpilénol.
»	138-140	17	— 24,44	
»	140-145	35	— 22,36	
»	145-150	45	— 15	
»	150-155	24	— 10	
»	155-160	110	— 9,50	
»	160-165	160	— 9,10	Carbure en C^{20}.
»	165-170	140	— 5,28	
»	170-175	116	— 4,40	
»	175-180	70	— 4,32	
»	180-185	65	— 4	
»	185-190	152	— 0,24	
»	190-195	280	+ 10	Alcool en C^{20}.
»	195-200	105	+ 15	

Toutes les portions, depuis 130° jusqu'à 140°, donnaient de grandes quantités de bornéol. Afin de séparer ce bornéol, ces portions ont été reprises et distillées dans le vide de 2 degrés en 2 degrés. Dix-huit rectifications ont été ainsi faites, chaque portion était mise dans un mélange de glace et de sel marin et essorée à la trompe. Des portions 130-140, on a retiré à chaque distillation des quantités décroissantes de bornéol cristallisé. On a retiré ainsi 280 grammes de bornéol, les liquides d'essorages rectifiés avaient les caractères physiques indiqués dans le tableau suivant :

NOMBRE de distillations dans le vide.	TEMPÉRATURE.	POIDS.	DÉVIATIONS.
XVIII	132-134°	53gr	— 27°
»	134-136	30	— 27
»	136-138	15	— 23,36
»	138-140	15	— 19

Les cristaux de bornéol ou camphol ont été purifiés par cristallisations successives dans l'éther de pétrole. Ils se présentaient sous forme de grandes lamelles prismatiques, à six faces, transparentes et friables, leur odeur pénétrante rappelait le moisi. Ils

étaient insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'éther de pétrole.

Ce camphol bout à 213-214°, sous la pression de 1 centimètre cube d'eau nécessaire pour permettre cette ébullition, car le bornéol TRÈS PUR se volatilise avant de fondre, au voisinage de 212-213°, ainsi que l'a montré M. le professeur Bouchardat.

Son pouvoir rotatoire était lévogyre et égal à

$$[A]_D = -36° \text{ à } -36°,40.$$

M. Haller a déjà décrit ce camphol et a montré qu'il est identique au bornéol de la garance. Les différentes fractions comprises entre 132-140° ont été examinées en vue de la recherche du terpilénol déjà signalé par Bertram et Gildmeister dans l'essence de kesso.

Les analyses ont été faites, et les résultats obtenus indiquaient la présence d'un alcool, mais il m'a été impossible de le faire cristalliser, souillé qu'il était de bornéol, malgré de très nombreuses rectifications.

Placé dans un bain de chlorure de méthyle dans lequel barbottait un courant d'air sec, ce produit ne cristallisait pas, même étant amorcé par quelques cristaux de terpinol pur.

Ce corps a été caractérisé par la formation de son chlorhydrate.

Je suis arrivé à faire cristalliser cet éther en le refroidissant dans un bain de chlorure de méthyle et en l'amorçant par un cristal de dichlorhydrate de térébenthène.

Analyse organique des produits passant de 132 à 140°.

(132-134° vide).

H	11.30 %
C	79.56
O	9.20

(134-136°).

H	10.67
C	79.67
O	9.66

(136-137°).

H	11.20
C	78.45
O	10.35

(138-140°).

H	10.97
C	86.25
O	8.78

Continuant l'étude des diverses fractions, nous voyons que les portions comprises entre 155-170° dans le vide sont assez abondantes. Plusieurs rectifications de ces portions ont été faites, et chaque fraction a été soumise à l'analyse organique.

De ces recherches, il résulte qu'entre 160-165° dans le vide passe un carbure volatil dont la formule correspond à $C^{10}H^{8}$, le point d'ébullition est celui d'un sexquiterpène ($C^{30}H^{24}$), il a un très faible pouvoir rotatoire lévogyre (—9°,20).

Fractionnement des produits entre 155-175° *dans le vide.*

NOMBRE de rectifications.	TEMPÉRATURE.	POIDS.	DÉVIATION $l = 10$.	ANALYSE ORGANIQUE.		
XVIII	155-160°	95	— 9°20	H = 11,71	C = 86,85	O = 1,44
»	160-165	143	— 9,20	H = 11,75	C = 87,24	O = 1,00
»	165-170	133	— 4	H = 11,75	C = 86,85	O = 1,41
»	170-175	117	— 2	H = 11,48	C = 87,24	O = 1,00

Analyse.

	Calculé pour $C^{30}H^{24}$.
H..	11.76
C..	88.23
O..	0.00

Le dernier produit abondant est compris entre 180 et 200°; rectifié un grand nombre de fois, une portion importante passait vers 190°.

Les analyses organiques de toutes les fractions comprises entre 180 et 200° ont été faites; c'est en se guidant sur les résultats obtenus que je suis parvenu à noter la présence d'un alcool en C^{30} passant à la température de 190-195° dans le vide.

NOMBRE de rectifications.	TEMPÉRATURE de distillation.	POIDS.	DÉVIATION.	ANALYSE ORGANIQUE.		
XVIII	180-185°	80	— 6°	H = 11,25	C = 81,68	O = 7,07
»	185-190	110	— 2	H = 11,54	C = 81,10	O = 7,36
»	190-195	194	+ 2,50	H = 11,71	C = 80,87	O = 7,38
»	195-196	56	+ 6	H = 11,49	C = 80,26	O = 8,25
»	196-200	(— ... résidu)				

Analyse.

	Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{2}$.
H	11.71
C	81.08
O	7.21

Pour caractériser la fonction alcool de ce produit, j'ai fait son éther benzoïque et son éther chlorhydrique.

1° *Éther benzoïque.* — 20 grammes du produit ont été traités en tube scellé par 18 grammes d'anhydride benzoïque

$$C^{30}H^{24}(H^2O^2) + C^{28}H^{10}O^6 = C^{30}H^{24}(C^{28}H^{10}O^6).$$

La réaction s'est effectuée, le tube étant placé d'abord au bain-marie, puis au bain d'huile à 150°.

La réaction terminée, on a saponifié l'éther formé, par une solution alcoolique de potasse, au réfrigérant ascendant pendant cinq heures. Il s'est formé une notable quantité de benzoate de potasse, preuve qu'il y avait eu éthérification.

Formation de l'éther chlorhydrique.

En faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide chlorhydrique bien sec sur l'alcool en question, on obtient un éther chlorhydrique correspondant, avec élimination d'eau.

$$C^{30}H^{24}(H^2O^2) + HCl = C^{30}H^{24}HCl + H^2O^2.$$

Un dosage de chlore a été fait dans cet éther chlorhydrique. Deux analyses faites ont donné comme résultat :

	Trouvé.	
	I.	II.
Chlore 0/0	15.05	15.01

La quantité de chlore calculée est théoriquement de 14,50.

Recherche sur un corps cristallisé, alcool diatomique isomérique de la terpine.

J'ai fait remarquer au début de ce travail que l'huile essentielle de valériane avait été saponifiée au réfrigérant ascendant par une solution alcoolique de potasse, et cela à l'effet de dédoubler les éthers bornéoliques.

La saponification terminée, l'essence avait été lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée, afin d'enlever l'excès de potasse.

Cette eau de lavage, traitée par l'éther, a abandonné à ce liquide une certaine quantité de produit goudronneux très aromatique, à odeur vanillée, benzoïnée. Cette masse poisseuse, au bout d'un certain temps, et après des traitements successifs à l'éther de pétrole et à l'alcool à 70°, a laissé cristalliser un corps ayant la composition d'un dihydrate de térébenthène.

Les cristaux que j'ai pu recueillir, avec beaucoup de difficultés, ne sont pas en quantité suffisante pour pouvoir être étudiés comme il le faudrait.

Je tiens cependant à noter le résultat des analyses que j'ai pu entreprendre.

Les cristaux se présentent sous forme de tablettes, d'apparence rhomboïdales, disposées souvent en trémies ou sous forme d'octaèdres allongés.

Ils sont solubles dans l'éther, dans l'éther de pétrole, dans la benzine, dans l'alcool faible ; c'est ce qui explique leur solubilité dans une grande masse d'eau alcaline comme celle des liquides de lavage d'où ils ont été retirés.

Leur point de fusion est situé vers 132°.

Le pouvoir rotatoire est lévogyre et est de $[a]_D = 96°$. Traité par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, ce corps est attaqué difficilement à froid, mais à chaud, au bain-marie par exemple, la substitution se produit avec coloration brune intense et élimination d'eau.

J'ai obtenu une masse résineuse renfermant 21 0/0 de chlore. Cette substance est totalement différente du dichlorhydrate de térébenthène et ne paraît pas en renfermer.

Deux analyses organiques ont été faites, voici les résultats obtenus :

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour $C^{20}H^{20}O^{4}$.
C..................	70.40	70.28	69.76
H..................	10.95	11.02	11.62
O..................	18.65	18.70	18.62

Ce composé a la formule de la terpine anhydre, il s'en éloigne complètement par tous ses caractères ; il appartient donc à une toute autre série.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Bouchardat.)

N° 170. — Note sur la sève; par M. A. HÉBERT.

Un assez grand nombre de sèves des plantes de nos pays ont déjà été étudiées d'une façon plus ou moins approfondie; quant à la plupart des sèves des végétaux exotiques, on ne connaît encore que peu de chose à leur sujet. Ayant eu occasion de posséder quelque peu des sèves de deux plantes du Congo français (1), nous les avons examinées au point de vue de leur composition chimique.

LIANE A EAU. — On rencontre au Congo français, dans les forêts de l'intérieur, des lianes particulières du genre *ampelocissus* pouvant acquérir une grosseur assez considérable et qui, lorsqu'on en coupe une portion, laissent écouler d'abord un liquide fluide comme de l'eau, puis, quelque temps après, une espèce de gomme très aqueuse. Nous avons étudié successivement ces produits.

Examen du liquide. — Le liquide écoulé est sur le moment clair et limpide, inodore, possède un goût un peu styptique faiblement prononcé; cette liqueur est d'ailleurs employée sur place, par les noirs, pour se désaltérer; $4^{m},50$ de liane peuvent fournir 1 litre de liquide; recueilli dans une bouteille bien bouchée, celui-ci se conserve assez longtemps en bon état, mais il finit par s'y établir des fermentations réductrices qui provoquent la formation d'une certaine quantité d'hydrogène sulfuré, indice de la présence de sulfates.

L'échantillon que nous avons analysé présentait cette odeur d'acide sulfhydrique; il était neutre au tournesol; abandonnée au contact de l'air, cette eau prenait une coloration bleue tout à fait analogue à celle de l'encre ordinaire, très étendue; évaporé à sec, le liquide donnait par litre $0^{gr},480$ de résidu sec, sur lesquelles il y avait $0^{gr},176$ de cendres.

Le résidu sec contenait des matières azotées, les cendres renfermaient les corps suivants :

Chlore (traces).	Oxyde de fer.
Acide sulfurique (traces).	Chaux (traces).
Acide carbonique.	Potasse (traces).
Acide phosphorique (traces).	

La quantité de fer contenue dans cette eau était relativement

(1) Ces échantillons sont dûs à l'obligeance de M. H. Lecomte qui les avait rapportés du Congo français, lors d'une mission qu'il a remplie dans ce pays, il y a environ dix-huit mois. Nous sommes heureux de lui présenter ici nos remerciements.

grande; elle correspondait à 0gr,025 de sesquioxyde de fer par litre, soit 14,2 0/0 des cendres.

La présence de cette grande quantité de fer dans cette sève est d'ailleurs corroborée par le dosage du fer dans le bois de la liane. C'est ainsi qu'un morceau de la liane qui contenait 14,41 0/0 d'eau et 3,14 0/0 de cendres, a accusé une proportion de 0gr,17 de sesquioxyde de fer pour 100 parties de bois sec.

Il est donc très probable que la propriété curieuse que possède cette eau de se colorer en bleu au contact de l'air est due à l'oxydation d'un sel organique de fer tel que le tannate ou le gallate.

Examen de la gomme. — Cette gomme présentait la composition brute suivante :

Eau			80.0 %
Résidu sec	20.0	Matières organiques	19.3
		Cendres	0.7

Les cendres renfermaient :

Acide carbonique.	Oxyde de fer.
Acide sulfurique.	Chaux.
Acide phosphorique (traces).	Magnésie.
Chlore.	Potasse.
Alumine.	

La gomme était peu soluble dans l'eau, ne réduisait pas directement la liqueur de Fehling; elle était soluble dans l'eau acidulée et réduisait alors énergiquement la liqueur cupro-potassique. Il y avait donc vraisemblablement formation d'un sucre réducteur par hydrolyse de la gomme.

Le liquide interverti par l'acide sulfurique, neutralisé par le carbonate de chaux, filtré, puis concentré dans le vide, a refusé de cristalliser (1), même après plusieurs reprises par l'alcool fort et traitement au noir animal pour enlever les gommes et les matières colorantes.

Ce sirop, soumis à la réaction de l'orcine, a donné une coloration rouge, indice d'un sucre en C^6, ce qui se trouve confirmé par ce fait que pendant l'hydrolyse, on n'a observé aucune odeur de furfurol; enfin le pouvoir rotatoire du sirop est dextrogyre.

Sève de Bananier. — La sève de bananier (*Musa paradisica*) a déjà été étudiée il y a longtemps par Boussingault (2) qui l'avait

(1) Nous n'avons d'ailleurs obtenu que fort peu de ce sirop, n'ayant eu à notre disposition qu'une très petite quantité de gomme.

(2) *Comptes rendus*, 1836, p. 440.

rapportée de l'Amérique du Sud et qui avait indiqué les propriétés suivantes :

La sève est incolore, limpide, tache le linge, colore le lin et le coton à la manière d'une matière colorante gris fauve ; le liquide se trouble à l'air et laisse déposer des flocons rose sale, la liqueur séparée de ces flocons ne peut plus colorer les tissus ; ce dépôt de matière colorante est donc bien dû à l'oxygène.

La sève renferme les matières ci-dessous :

Tannin.	Chlorure de sodium.
Acide gallique.	Sels de calcium, de potassium et d'aluminium.
Acide acétique.	

La même espèce de bananier se trouve au Congo.

L'échantillon, au moment où on l'a recueilli, colorait aussi le linge en gris fauve ; il nous a été remis dans un flacon bien bouché, mais incomplètement rempli, en sorte que la matière colorante s'était précipitée en flocons rose sale ; le liquide séparé était jaunâtre, neutre au tournesol, insipide et ne teignait plus ni le lin, ni le coton ; à l'air il ne se troublait plus ; la matière colorante s'était donc complètement déposée.

La liqueur réduisait le réactif cupro-potassique, non pas directement, mais après interversion ; ce liquide a donné à l'analyse les résultats suivants :

Résidu sec par litre...	0gr,842	Matières organiques...	0gr,520
		Cendres..............	0,322

Les matières organiques renfermaient surtout du tannin et des traces d'acétates.

Les cendres contenaient :

Chlore.	Chaux (traces).
Acide carbonique.	Magnésie.
Acide sulfurique.	Potasse.
Alumine (traces).	Soude.
Oxyde de fer (traces).	

De plus, ayant appris que la sève de bananier servait aux indigènes du Congo comme liquide savonneux, nous y avons recherché les acides gras.

Le liquide, additionné d'acétate de plomb, a donné un précipité blanc sale qui, traité par l'éther, s'est dissous en partie ; la solution éthérée, décomposée par l'acide chlorhydrique, puis décantée et évaporée, a donné un corps liquide, jaune qui doit être de l'acide oléique.

Le précipité plombique insoluble dans l'éther, décomposé par l'acide chlorhydrique, n'a laissé séparer aucun acide gras ; ce précipité devait être formé d'un mélange de carbonate, de sulfate et de sels organiques de plomb dû aux substances existantes dans le liquide.

La sève de bananier doit donc renfermer un oléate alcalin et, dans ce cas, on comprend parfaitement son emploi comme corps savonneux.

Quant à la matière colorante, séparée du liquide, elle y existe à raison de $0^{gr},666$ par litre. Nous avons cherché à réduire cette matière colorante de façon à la rendre de nouveau soluble, à la façon de l'indigo, et dans l'espérance qu'elle pourrait peut-être donner lieu à une application tinctoriale intéressante.

Cette matière colorante, desséchée à l'air libre, a été traitée par le mélange de sulfate ferreux et de chaux, par l'amalgame de sodium, par l'hydrosulfite de sodium. Dans tous les cas, nous n'avons obtenu qu'une faible réduction.

Nous n'avons eu malheureusement à notre disposition qu'une très petite quantité de la sève de bananier, en sorte que nous n'avons pu pousser plus loin ces expériences.

SÈVE DE VIGNE. — Ayant déjà fait l'étude sommaire de deux sèves de végétaux particuliers aux pays chauds, nous avons voulu compléter cette note en examinant la sève d'un végétal très répandu de nos pays, la vigne (*vitis vinifera*).

La sève de vigne avait déjà été étudiée par divers auteurs au point de vue de sa composition chimique et notamment, il y a une vingtaine d'années, par Neubauer (1) qui en opérant sur 202 litres de sève y avait signalé comme produits minéraux : l'acide carbonique, l'azotate de potasse, le sulfate et le phosphate de chaux, enfin des sels de magnésie et d'ammoniaque, et comme matières organiques : un sel de magnésie de formule $C^6H^{14}MgO^8$, de la gomme, du sucre, du tartrate de chaux, de l'inosite, des acides succinique et oxalique, enfin des matières extractives.

Nous avons repris certains points de la composition de la sève avec les données actuelles de la chimie; notre recherche a porté sur quelques litres qui provenaient d'un plant bourguignon ayant poussé dans un terrain argilo-calcaire renfermant 25 à 30 0/0 de carbonate de chaux; cette vigne était restée sans engrais depuis sept ans et donnait encore un rendement moyen de 50 hectolitres de vin par hectare. La sève possédait une réaction neutre,

(1) *Centralblatt für Agrikulturchemie*, 1875, année IV, p. 183.

une odeur nulle ou très faible, un goût légèrement astringent; elle était incolore, mais un peu opalescente. Elle a été concentrée dans le vide au bain-marie jusqu'au dixième environ de son volume et en ne dépassant pas la température de 50° de façon à éviter toute altération des albuminoïdes.

Le liquide distillé réduisait nettement la liqueur de Fehling et le permanganate de potasse; il renfermait probablement une ou plusieurs aldéhydes, peut-être de l'aldéhyde méthylique qui doit être le premier terme de la réduction par les plantes de l'acide carbonique hydraté CO^3H^2; mais cette aldéhyde existait en trop petite quantité pour qu'on pût la caractériser.

Le liquide concentré était devenu un peu alcalin, de couleur jaunâtre; il donnait la réaction des sels ammoniacaux par le réactif de Nessler, réduisait la liqueur de Fehling, l'azotate d'argent, précipitait par l'acétate de plomb, enfin donnait une coloration verte par le perchlorure de fer très étendu, ce qui indiquait l'existence probable d'un tannin vert.

Pour rechercher s'il existait dans cette sève des sucres réducteurs, on l'a soumise au traitement par le sous-acétate de plomb, précipitation du plomb en excès par l'hydrogène sulfuré et concentration au bain-marie. Le sirop, traité par l'acétate de phénylhydrazine, a laissé déposer une osazone cristallisée en aiguilles groupées et fondant à 205°, ce qui correspond au point de fusion de la glucosazone; il existe donc du glucose dans la sève de vigne.

La recherche du tannin dans la sève a été effectuée par la méthode suivie par M. A. Gautier pour isoler l'œnotannin (1)). La sève concentrée a été mise à digérer avec du carbonate de cuivre fraîchement précipité; on a maintenu le contact pendant 2 jours; on a décanté, lavé à l'abri de l'air avec de l'eau alcoolisée chargée d'acide carbonique; le précipité, mis en suspension dans l'eau, a été décomposé par l'hydrogène sulfuré; on a chauffé à 100°, filtré, puis évaporé dans le vide; on a repris par l'éther et évaporé avec de l'eau, sous une cloche remplie d'acide carbonique, en présence d'acide sulfurique.

La substance obtenue était en pellicules rosées, se colorait en rouge brun à l'air humide en même temps qu'elle devenait insoluble. La matière formée par les pellicules rosées était soluble dans l'eau et l'éther; la solution aqueuse brunissait par addition de potasse, ne colorait pas les sels ferreux, devenait verte par les sels ferriques, précipitait les sels de plomb, de mercure, réduisait à

(1) *Bull. Soc chim.*, t. 27, p. 495.

chaud les sels d'argent en présence d'ammoniaque, précipitait difficilement les solutions de gélatine, ne réduisait pas directement la liqueur de Fehling, mais en provoquait une faible réduction après une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique. Tous ces caractères correspondent à ceux de l'œnotannin isolé par M. A. Gautier. Cette substance se forme donc dans la sève de la vigne avant d'aller se localiser dans le grain de raisin et de passer ensuite dans le vin.

Enfin le dosage du résidu sec et des cendres dans la sève a donné comme résultats :

Résidu sec par litre...	1gr,173	Matières organiques...	0gr,796
		Matières minérales....	0,387

Les cendres renfermaient du chlore, des acides carbonique et sulfurique, des traces d'acide phosphorique, et parmi les bases, de l'oxyde de fer et de l'alumine, de la chaux, de la magnésie et de la potasse en assez grande proportion.

(Laboratoire des travaux pratiques de chimie,
Faculté de médecine de Paris.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la réduction de la silice par l'aluminium; VIGOUROUX (*C. R.*, t. **120**, p. 1161). — On fait un mélange de poudre de silice (3 mol.) et de poudre d'aluminium (4 atomes); en le chauffant progressivement, on constate une vive incandescence vers 800°. Après refroidissement, il reste une poudre marron clair. Au moyen d'acide chlorhydrique concentré, on enlève l'aluminium qui n'a pas réagi ; après lavage, l'alumine est éliminée par une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique concentré. (Il est utile de faire bouillir ensuite avec de l'eau, de laver complètement et de recommencer l'opération jusqu'à ce que l'acide sulfurique ne dissolve plus rien.) La silice est ensuite entraînée, à l'état de fluorure de silicium, par une attaque à l'acide fluorhydrique, au bain-marie. Un ou deux traitements par ce dernier liquide, suivis d'une ébullition à l'acide

sulfurique, pour faire disparaître les fluorures qui auraient pu se former, suffisent généralement. On lave et, après dessiccation, il reste une poudre marron, d'une grande homogénéité au microscope, qui présente tous les caractères du silicium amorphe.

Ce procédé, fort simple, donne de bons résultats lorsque l'on dispose d'une poudre d'aluminium bien exempte de matières étrangères. Mais ce n'est pas toujours le cas; on trouve le plus souvent, dans le commerce, des poudres chargées d'impuretés de toutes sortes qu'après réaction les acides éliminent difficilement. Cet inconvénient disparait lorsqu'il s'agit d'utiliser l'action de l'aluminium sur la silice à la préparation du silicium cristallisé.

On sait que Sainte-Claire Deville a obtenu, le premier, ce corps cristallisé, soit dans l'aluminium en faisant passer des vapeurs de chlorure de silicium sur ce dernier, soit dans le zinc, par réaction du sodium sur le fluorure double de silicium et de potassium en présence de ce métal. Cette préparation, qui, bien conduite, fournit de très beaux cristaux, ne donne qu'un faible rendement. Wœhler, de son côté, obtenait le silicium en lamelles plates en chauffant de l'aluminium avec du fluorure double de silicium et de potassium. Il employait des proportions exagérées de ce sel, sans doute parce que sa molécule possède un poids très élevé et qu'elle renferme très peu de silicium (un huitième environ).

Pour préparer le silicium cristallisé, on emploie, d'après les expériences précédentes, non pas le fluorure double, mais la silice.

Seulement, comme la silice employée et l'alumine produite par la réaction sont très peu fusibles, il faut opérer à très haute température ou bien ajouter un fondant.

Dans le premier cas, on a chauffé du quartz en poudre et de l'aluminium en fragments au four électrique dans un creuset de charbon, et après trois ou quatre minutes l'opération était terminée. La scorie (alumine ou silicate d'alumine s'est retrouvée fondue sur les parois du creuset. Quant au silicium mis en liberté, il s'est dissous dans le métal réducteur, si l'on a employé un excès d'aluminium. Le culot, traité par l'acide chlorhydrique, a abandonné les cristaux. Si, au contraire, le métal réducteur est en quantité insuffisante pour réduire la silice, le silicium rendu libre fond et se porte à la partie inférieure du creuset; la silice en excès surnage et, pour peu qu'on prolonge la chauffe, elle distille, ainsi que l'a indiqué M. Moissan. Après refroidissement, on retrouve un culot de silicium fondu possédant une belle cassure cristalline. Si, au lieu d'un creuset, on chauffe le mélange dans un tube de charbon placé horizontalement au milieu du four électrique, une partie du silicium

fond et coule le long du tube, tandis qu'une autre partie distille et vient se condenser en lamelles nombreuses qui forment une abondante cristallisation vers les points refroidis.

Lorsqu'on ne dispose pas d'un foyer capable d'amener à fusion les substances réagissantes, on peut utiliser le fluorure double comme fondant. C'est ainsi qu'en employant un foyer à fort tirage, on a pu fondre facilement et réduire un mélange à molécules égales de silice et de fluorure double. Au four Perrot, on a préparé de grandes quantités de silicium en chauffant, dans un creuset en terre, à la température maxima fournie par le foyer :

Aluminium en fragments..............	120gr	
Silice (quartz pulvérisé, sable fin)......	30	c'est-à-dire 1/2 molécule
Fluorure double pulvérisé.............	220	— 1 —

La silice est intimement mélangée au fluorure double avant l'opération. Si ce dernier ne contient pas lui-même de silice, la fusion et la séparation du mélange se produisent très facilement. On obtient un culot à travers lequel pointent de nombreux cristaux; sa cassure est ardoisée et formée d'un grand nombre de facettes dues à la grande quantité de lames cristallines dont il est chargé. On le concasse et on le traite par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, ce qui a pour effet de dissoudre le métal et d'en dégager le silicium. Une charge donne un culot pesant en moyenne 100 grammes dont on retire environ 40 grammes de silicium cristallisé.

Le silicium obtenu par réduction de la silice par l'aluminium, soit au four Perrot en présence du fluorure double, soit au four électrique sans fondant, se présente en lamelles cristallines parfois très minces, douées d'un bel éclat métallique et possédant les propriétés chimiques du silicium amorphe étudié précédemment. Ainsi il brûle avec incandescence dans le fluor, le bore, le brome, l'oxygène, le soufre, et n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. Au microscope, les cristaux présentent souvent nettement une forme hexagonale et se laissent traverser par la lumière en lui donnant une teinte jaune prononcée. Ils n'agissent pas sur la lumière polarisée.

P. ADAM.

Contributions à l'histoire des terres de la cérite (II); P. SCHUTZENBERGER (*C. R.*, t. **120**, p. 1143). — Après élimination du cérium par fusion des nitrates avec 8 à 10 parties de salpêtre, entre 320 et 330°, la masse saline, séparée de CeO^2 par dissolution dans l'eau, filtration et évaporation à sec, est fondue à nouveau et maintenue à 350 et 360° jusqu'à fusion tranquille. Il ne se dégage plus que peu de gaz nitreux. Cette opération a pour but de séparer

les dernières traces de cérium. On dissout, on filtre et l'on évapore à sec, pour procéder avec le résidu à des séparations fractionnées, en chauffant à des températures plus élevées.

On a ainsi cinq fractions successives, entre 400 et 420°, et trois autres entre 430 et 460°.

Les sous-nitrates, insolubles dans l'eau, séparés à chaque fois, ont été convertis en oxalates, puis en oxydes bien exempts d'alcali. Les oxydes ont été calcinés au rouge vif et l'on a déterminé pour chaque fraction le poids atomique correspondant en le transformant en sulfate. Comme contrôle, on revient à l'oxyde par calcination au rouge vif du sulfate anhydre. Ces opérations n'offrent pas les mêmes difficultés qu'avec le cérium, les oxydes étant toujours ramenés par calcination au degré inférieur d'oxydation M^2O^3.

La méthode suivie est une extension du procédé Debray à la séparation du lanthane et du didyme.

En nous servant des noms généralement adoptés, nous appellerons :

1° *Terres du groupe cérique* toutes les terres qui forment des sulfates doubles de potassium insolubles dans une solution saturée de sulfate de potasse ;

2° *Oxydes de cérium*, celles de ces terres qui sont susceptibles d'être transformées en bioxydes CeO^2 et dont les sels incolores ne fournissent aucune bande d'absorption ;

3° *Oxydes de didyme*, celles de ces terres qui donnent des sels plus ou moins roses, dont les solutions présentent les bandes d'absorption des sels de didyme et dont les oxydes calcinés répondent à la formule Di^3O^3 ;

4° *Oxydes de lanthane*, celles de ces terres dont les sels sont incolores, sans raies d'absorption et qui, calcinées, répondent au type La^2O^3 et se dilatent au contact de l'air.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

	Numéros des fractions (série I).	Poids atomiques correspondants.
Entre 400 et 420°	1	140,3
	2	140,6
	3	140,6
	4	140,6
	5	140,0
Entre 430 et 460°	6	139,0
	7	138,0
	8	138,0
Nitrate non décomposé.	9	138,0

Pendant ces fusions fractionnées, le didyme se sépare en premier, la masse fondue ou dissoute perd de plus sa couleur rose, et après la séparation du n° 8, elle était incolore; le n° 9 représentait donc du lanthane privé de didyme. On arrive ainsi par un seul fractionnement à du lanthane exempt de didyme.

Les oxalates des fractions 1 à 5 donnent, par une calcination ménagée à l'air, un oxyde de couleur brune, devenant jaunâtre par la calcination au rouge vif.

Les oxalates des fractions 6 à 8 donnent, par une calcination ménagée à l'air, un oxyde de couleur brune très pâle, devenant blanc grisâtre au rouge vif.

On a réuni les fractions n°s 1, 2, 3 et soumis le tout, sous forme de nitrates mélangés à cinq fois leur poids de salpêtre, à une fusion fractionnée entre 400 et 420°. On a obtenu ainsi six fractions nouvelles (série II) et une partie non décomposée n° 7.

	Numéros des fractions (série II).	Poids atomiques correspondants.
Entre 400 et 430°	1	135,6-135,1
	2	140,4
	3	142,6
	4	142,9
	5	142,5
	6	141,25
Nitrate non décomposé.	7	140,1

La courbe des poids atomiques offre donc deux branches, l'une ascendante, l'autre descendante, avec un maximum, pour le n° 4, voisin de 143. Cette anomalie est due à la présence, dans les premières fractions, d'une certaine quantité de terres n'appartenant pas au groupe cérique. En effet, en éliminant ces terres par le sulfate de potasse en solution saturée, on remonte, pour la partie précipitée, à un nombre voisin de 143.

Les n°s 4 et 5 (série I) réunis ont été fractionnés à nouveau par fusion des nitrates avec 5 parties de salpêtre entre 400 et 430°.

	Numéros des fractions (série II, *suite*).	Poids atomiques correspondants.
Entre 400 et 430°	1	142,15
	2	141,99
	3	141,7
	4	144,48
Nitrate non décomposé.	5	138,7

Il en a été fait de même avec les nos 6, 7, 8 (série I) réunis.

	Numéros des fractions (série II, *suite* 2).	Poids atomiques correspondants.
Entre 410 et 430°	1	141,0
	2	141,1
	3	140,5
Entre 430 et 460°	4	139,4
	5	138,5
	6	138,1
	7	138,0
Nitrate non décomposé.	8	138,0

On réunit ensuite les terres qui, après la deuxième fusion au salpêtre, ont donné des poids atomiques compris entre 142 et 143°.

	Numéros des fractions (série III).	Poids atomiques correspondants.
Entre 400 et 420°	1	142,8
	2	143,0
	3	142,8
	4	142,5
Nitrate non décomposé.	5	141,6

On réunit les terres qui, après la série IV, ont donné des poids atomiques supérieurs à 142,5 et l'on partage en deux fractions par fusion entre 400 et 420°.

	Numéros des fractions (série IV).	Poids atomiques correspondants.
Entre 400 et 420°	1	142,8
	2	143,1

Il semble donc que l'on soit arrivé au terme des séparations et que le didyme 143 à 143,1 représente celui dont le poids atomique est le plus élevé. Le n° 1 (série IV), qui a donné 142,8, a pu également, par de nouvelles séparations, être amené à un produit donnant 143,3.

Le poids le plus élevé du didyme peut donc être compris entre 143 et 143,5.

Le traitement de la monazite, dirigé à peu près comme celui de la cérite, a fourni, parmi les terres qui se séparent entre 410 et 460° par fusion des nitrates avec le salpêtre, un oxyde qui, après soigneuse élimination des bases étrangères au groupe cérique, donne des sels très roses, offrant les raies d'absorption du néodyme et qui donne pour le poids atomique du métal correspondant un nombre voisin de 137,5.

L'auteur pense que, entre ces deux limites 137,5 et 143,5, viennent se placer d'autres terres participant toutes des propriétés du didyme, notamment une terre dont le poids atomique du métal correspondant serait 140. Il pourrait se faire néanmoins que ce dernier puisse être partagé par des procédés convenables en les deux extrêmes. La question est indécise.

Dans ce qui précède, on a fait abstraction du praséodyme, dont les sels sont verts et qui, dans les expériences, ne s'est révélé que par les raies d'absorption.

De nouvelles expériences ont fait voir que le lanthane, défini comme plus haut, peut être partagé au moins en deux terres, dont l'une aurait, pour poids atomique du métal correspondant, un nombre voisin de 135. Ce dernier point fera l'objet d'une étude plus approfondie.

Comme pour les didymes, les nitrates offrent une résistance à la décomposition qui est en raison inverse du poids atomique. C'est dans les dernières parties du traitement que s'accumule la terre à poids atomique le moins élevé.

Dans le cours de ces recherches, on a utilisé encore, comme moyen de séparation : 1° la cristallisation fractionnée à chaud des sulfates; le sulfate correspondant au poids atomique le plus faible s'accumule généralement, comme pour le cérium, dans les eaux-mères; 2° la différence de solubilité à chaud et à froid des sulfates doubles potassiques qui offrent la même particularité.

Ces expériences seront poursuivies, en vue d'éclaircir les questions restées douteuses et de faire disparaître les points d'interrogation posés.

Il y aura également à étudier la question au point de vue de l'examen spectroscopique. P. ADAM.

Étude de quelques propriétés du sulfure de plomb; A. LODIN (*C. R.* t. **120**, p. 1164). — Ce travail a pour but de réfuter les idées de M. James Hannay (*Bull.*, t. **11**, p. 911) qui admet dans la métallurgie du plomb la formation d'un composé PbS^2O^2 volatil au rouge très vif et se dédoublant spontanément en sulfure de plomb et acide sulfureux à une température inférieure.

On a pris toutes les précautions nécessaires pour éviter l'action perturbatrice de l'air ou des gaz du foyer, et on a déterminé les températures au moyen du couple thermo-électrique de M. Le Châtelier.

Les expériences ont été faites dans des nacelles de porcelaine

chauffées dans des tubes de Bohême jusqu'à 860°, dans la porcelaine au-delà.

Comme gaz inerte, l'acide carbonique a été rejeté, car il oxyde le sulfure de plomb. On a employé l'azote pur et sec. Dans ce gaz, la galène se volatilise à 860° sans fusion préalable. Le point de fusion n'est donc pas au rouge sombre comme on l'a dit, mais entre 930 et 940°.

1° *Réaction du sulfure de plomb sur l'oxyde.* — En chauffant pendant quatre heures et demie, jusqu'à 710°, un mélange dosé de sulfure et d'oxyde de plomb, on a constaté une perte de poids d'acide sulfureux correspondant rigoureusement à la réaction

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Il faut remarquer que dans ce cas, en présence d'un oxyde de plomb et à basse température, il n'y a pas eu de volatilisation sensible de galène : il reste dans la nacelle des grenailles de plomb pur empâtées dans l'excès d'oxyde.

2° *Réaction du sulfure de plomb sur le sulfate.* — On a employé $0^{gr},500$ de chacun des deux corps, ce qui correspond à un léger excès de sulfure. La réaction commence vers 670°, c'est-à-dire à une température bien inférieure au point de fusion des deux éléments du mélange ; elle a été poursuivie pendant trois heures et demie jusqu'à une température de 820°.

La perte de poids de la nacelle a été de $0^{gr},286$: une partie de cette perte était due à la volatilisation de la galène, dont on a pu recueillir $0^{gr},069$ sur les parois du tube, tout en laissant un peu de matière adhérente au verre. La perte de poids, rectifiée par déduction du sulfure condensé, serait de $0^{gr},217$; calculée, elle serait de $0^{gr},212$. D'autre part, on a dosé $0^{gr},207$ d'acide sulfureux dégagé : l'évaluation directe de ce corps et son évaluation par différence présentent donc des écarts faibles, de sens inverse et d'égale valeur absolue par rapport au chiffre théorique résultant de la formule

$$PbS + PbSO^4 = 2Pb + 2SO^2.$$

On peut donc considérer celle-ci comme exacte.

2° Les mêmes opérations faites dans l'acide carbonique ont donné un résultat analogue si l'on tient compte de la faible influence oxydante exercée par l'acide carbonique ; ces chiffres fournissent une vérification très satisfaisante de la formule.

En résumé :

1° Le sulfure de plomb entre en fusion seulement à 935°, mais

sa tension de vapeur est considérable à des températures bien inférieures ;

2° Cette dernière propriété suffit à expliquer les phénomènes de volatilisation attribués par M. Hannay au composé hypothétique PbS^2O^2, ainsi que le développement actif des réactions de PbS sur PbO et $PbSO^4$ à des températures inférieures à 935° ;

3° A ces températures, les formules admises depuis longtemps pour expliquer les réactions de la métallurgie du plomb au réverbère se vérifient exactement. P. ADAM.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'ozobenzène ; Adolphe RENARD (*C. R.*, t. **120**, p. 1177). — M. Leeds ayant contesté (t. **36**, p. 470) les résultats obtenus par MM. Houzeau et Renard dans l'action de l'ozone sur le benzène, M. Renard a repris l'étude de l'ozobenzène.

Il fait remarquer qu'il est indispensable de faire usage de benzène absolument pur.

Pour préparer l'ozobenzène, on introduit dans un tube quelques centimètres cubes du carbure pur et l'on y fait passer un courant d'ozone bien sec, en ayant soin d'opérer à une température inférieure à 10°. Au bout de peu de temps, on voit le liquide devenir opalescent et, après dix à douze heures, tout l'intérieur du tube est recouvert d'une masse translucide, d'aspect gélatineux, qui, après évaporation du benzène en excès dans un courant d'air sec, devient blanche et opaque. Pendant l'opération, il ne se forme ni acide, ni gaz carbonique, du moins en proportion notable.

Si, au lieu de benzène du benzoate de calcium, on fait usage de benzène cristallisable du commerce, il se forme une masse brunâtre, gommeuse, non explosive, ainsi que des acides acétique et formique ; mais si, après quelques heures, on arrête le courant d'ozone, le benzène ainsi traité, lavé à la soude et rectifié, donne alors les mêmes résultats que celui provenant du benzoate de calcium.

Du benzène pur, additionné d'une trace de thiophène, donne avec l'ozone les mêmes résultats que le benzène du commerce ; il est donc possible que ce soit ce corps qui entrave la formation de l'ozobenzène.

L'ozobenzène, bien débarrassé de l'excès de benzène par un courant d'air sec, se présente sous la forme d'une masse blanche amorphe. On peut le conserver dans une atmosphère sèche, mais la moindre trace d'humidité détermine sa décomposition. Porté brusquement à 50°, il détone; mais, chauffé lentement, il peut se décomposer sans explosion. Le plus léger frottement le fait détoner avec une extrême violence et une force brisante considérable; quelquefois le seul fait de déboucher un tube qui en renferme suffit pour déterminer son explosion; aussi, lorsqu'il est sec, ne doit-on le manier qu'avec une extrême prudence.

Le contact de quelques corps, tels que l'acide sulfurique concentré, l'ammoniaque, la potasse concentrée, le fait détoner. En présence d'eau, il se décompose lentement, en donnant naissance à des acides acétique et formique, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique; il se forme en outre une petite quantité d'un acide sirupeux qui n'a pas été examiné. Imbibé d'eau en quantité insuffisante, il peut détoner.

Il est insoluble dans le chloroforme, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, l'alcool et l'éther anhydres; l'acide acétique cristallisable le dissout.

Pour en faire l'analyse, on en a décomposé un poids connu par un poids d'eau également connu. La perte de poids donnait l'acide carbonique formé. Le tube renfermant l'ozobenzène décomposé et additionné d'eau peut alors sans danger être introduit dans le tube à combustion.

L'analyse conduit à la formule $C^6H^6O^6$. P. ADAM.

Chaleur de formation du chlorure de benzoyle et du chlorure de toluyle; Paul RIVALS (*C. R.*, t. **120**, p. 1117). — *Chlorure de benzoyle.* — Chaleur de combustion :

$C^7H^5ClO + 15O + H^2O = 7CO^2 + 2H^2O + 2HCl$ diss......... $+783^{cal}$

D'où on déduit, chaleur de formation :

C^7 diamant $+ H^5 + Cl + O = C^7H^5ClO$.................... $+53^{cal},9$

Chaleur de décomposition par l'eau :

C^7H^5ClO liq. $+ H^2O$ liq. $+$ Aq $= C^7H^6O^2$ diss. $+$ HCl diss. $+$ Aq. $+4^{cal},2$

Pour les corps non dissous, on a $-6^{cal},7$.

Ces nombres sont très différents de ceux que fournissent les chlorures des acides minéraux et les chlorures des acides gras, ce qui explique pourquoi les chlorures des acides aromatiques se

comportent différemment des premiers ; ils sont plus difficilement décomposables par l'eau, leur décomposition par l'eau n'étant d'ailleurs exothermique que grâce à la chaleur dégagée par la dissolution dans l'eau du gaz chlorhydrique mis en liberté.

D'autre part. on peut calculer la chaleur de substitution du chlore à l'hydrogène fonctionnel de l'aldéhyde benzylique

C^7H^6O liq. + Cl^2 = C^7H^5ClO liq. + HCl gaz .... +50^cal^,3

Or, la même substitution, dans les aldéhydes de la série grasse, dégage de 28 à 30 calories. Cette différence répond d'ailleurs à celle que MM. Berthelot et Matignon ont reconnue entre les substitutions chlorées dans la benzine, qui correspondent à des phénomènes thermiques de +40 calories environ, et les substitutions chlorées dans les carbures de la série grasse, qui correspondent à des dégagements de chaleur de 25 à 30 calories.

Chlorure d'orthotoluyle. — Chaleur de combustion : + 943 calories.

Chaleur de formation, à partir des éléments : + 57^cal^,6.

Chaleur de combustion par l'eau (corps non dissous : — 3 calories).

Si on compare deux à deux les chaleurs de formation du benzène liquide (—4^cal^,1) et de l'acide benzoïque solide (+ 94^cal^,2), on a une différence de + 98^cal^,3.

Entre le toluène (+ 2^cal^,3) et l'acide toluique (+ 101^cal^,6), on a + 99^cal^,3.

De même, l'accroissement de chaleur de formation entre le benzène et le chlorure de benzoyle est de +58 calories ; entre le toluène et le chlorure de toluyle, + 55^cal^,3. P. ADAM.

Étude sur la sénécionine et la sénécine ; A. GRANDVAL et H. LAJOUX (*C. R.*, t. **120**, p. 1120). — L'emploi du séneçon dans la thérapeutique a donné l'idée aux auteurs de faire l'étude chimique de la plante.

Préparation de la sénécionine. — La plante entière est séchée et pulvérisée ; on mélange intimement la poudre avec son poids d'une solution à 1/10e d'acétate de plomb cristallisé, légèrement acidulée par l'acide acétique. On abandonne la masse à elle-même pendant quelques minutes, pour permettre à la poudre de bien se gonfler. On la tasse ensuite fortement dans un appareil à déplacement en grès, de grandes dimensions. On l'épuise par l'eau jusqu'à ce que l'on reconnaisse que l'alcaloïde a été entièrement enlevé.

La liqueur provenant de la lixiviation est additionnée d'un excès

d'acide sulfurique qui la débarrasse du plomb ; on filtre et l'on ajoute un excès d'iodure double de mercure et de potassium (réactif Valser). Il se forme un précipité complexe qui renferme tout l'alcaloïde. On laisse déposer vingt-quatre heures, on décante le liquide surnageant le précipité que l'on décompose par une solution de sulfhydrate de sulfure de sodium.

L'iodhydrate d'alcaloïde et de mercure est décomposé en iodure de sodium, alcaloïde et sulfure de mercure. On abandonne le mélange à lui-même pendant une demi-heure, en agitant de temps en temps, puis on l'additionne d'acide tartrique jusqu'à réaction franchement acide ; on filtre et on lave le précipité de sulfure de mercure.

Les liqueurs filtrées sont réunies et concentrées au bain-marie, en consistance sirupeuse ; on reprend ce résidu par l'alcool à 95°, qui en sépare une matière brune, visqueuse, adhérente à l'agitateur. On filtre ; on lave le filtre avec le même alcool et l'on obtient une liqueur jaune pâle que l'on évapore jusqu'à complète disparition de l'alcool. On reprend le résidu par un peu d'eau. On additionne la solution d'un léger excès d'ammoniaque et l'on agite avec du chloroforme. Ce dissolvant se sépare très bien, sans qu'il se produise d'émulsion, l'alcool ayant éliminé les substances émulsionnantes. Par l'évaporation du chloroforme à une douce chaleur, on obtient l'alcaloïde en beaux cristaux, souvent groupés en barbes de plume.

Le rendement de la plante en alcaloïde est variable et toujours très faible, de 0gr,1 à 0gr,5 pour 1,000 grammes de poudre sèche.

Pour purifier le produit, qui est un peu jaunâtre, on le broie avec un peu d'alcool à 80° qui s'empare de la matière colorante, et l'alcaloïde est alors parfaitement blanc.

On le fait cristalliser en le dissolvant dans le moins possible d'alcool fort et bouillant.

C'est la *sénécionine*. Cet alcaloïde cristallise bien dans le chloroforme, dans l'alcool. Abandonnés dans le vide, les cristaux deviennent anhydres.

La saveur est amère sans être forte.

100 parties d'alcool à 90° dissolvent 0,64 partie à 18°. Le chloroforme le dissout bien, l'éther à peine.

$$(\alpha)_D = -80°,49.$$

D'une réaction nettement alcaline, ce corps sature bien les acides, mais on n'a pu encore obtenir des sels cristallisés.

L'analyse correspond à la formule $C^{18}H^{26}AzO^6$.

Pas de réactions bien tranchées ; le ferricyanure et le perchlorure de fer donnent, en sa présence, du bleu de Prusse. Il se colore en violet par le permanganate et l'acide sulfurique.

Préparation de la sénécine. — Les eaux-mères alcooliques provenant de la purification de l'alcaloïde brut ont été évaporées à sec au bain-marie, et le résidu traité par de l'éther pur. La solution éthérée a laissé, par évaporation spontanée, un résidu coloré en jaune brun, d'une amertume excessive. Ce résidu a été dissous dans l'eau bouillante acidulée par l'acide tartrique ; la solution filtrée a abandonné, par le refroidissement, des cristaux aiguillés que l'on a purifiés par des lavages à l'eau froide. Ces cristaux s'effleurissent à l'air très rapidement ; leur réaction est acide. Ce sel est d'un alcaloïde différent de la sénécionine.

La *sénécine* qui a des caractères nettement différents de l'alcaloïde précédent, a une saveur incomparablement plus amère que la sénécionine. La sénécine est soluble dans l'éther, qui l'abandonne en cristaux formant de magnifiques houppes soyeuses. L. sénécionine est à peine soluble dans ce véhicule. La sénéci forme, avec l'acide tartrique, un tartrate acide, très peu solul dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante ; les cristaux efflorescents.

Voici maintenant des réactions colorées propres à la sénéci qui la distinguent nettement de la sénécionine, cette derniè les possédant pas : *Par l'acide sulfurique :* coloration jaun puis rouge-brun violacé. *Par l'acide nitrique :* coloration r violacé, avec un précipité violet foncé. *Par l'acide sulf dique :* coloration brun violacé.

La sénécine partage avec la sénécionine la propriété de r le ferricyanure de potassium et de donner une coloration v par le permanganate de potasse et l'acide sulfuriqu



…rats dé-

…l'étude des
…e élément,
…i déterminé
…ait jusqu'ici,
…bre de métal-
…prochaine com-

…vent servir dans
…nce ne semblent
…s raies d'un même
…ande résistance par
…ndre des condensa-
…des, par rapport à la
…des appareils donnant
…s deux, trois ou quatre
…offrait environ 12 déci-
…ne donnée, il y a une
…faut pas dépasser, sous
…elles ne permettant pas
…mais on a avantage à se

…atoire à un prisme en flint
…n des raies caractéristiques
…cipaux des minéraux et des
…es spectres, et la recherche
…faibles quantités, il est avan-
…dispersion. J'ai fait usage du
…prismes composés, construit
…de M. Cornu.
…s l'absorption de la lumière y
…bilité, on est forcé pour avoir
…nes de prismes qui est mobile.
…dablement plus dispersif qu'un
…e, puisqu'il dédouble aisément

…rique **sur le chlorure ferreux;**
…**THOMAS.**

…rre bien desséché cont
…fait passer un couran

spectroscopes, à un ou deux prismes, les étincelles ainsi produites :

I. — L'étincelle condensée, beaucoup plus lumineuse, plus forte, et plus courte que celle de la bobine seule, dissocie les composés, en donnant des spectres de lignes très vives où chaque corps est représenté par les raies caractéristiques de son spectre individuel.

Les corps conducteurs, ou seulement volatilisables dans l'étincelle, se comportent donc spectroscopiquement comme on l'avait constaté jusqu'ici pour les *alliages métalliques*, mais ils donnent en plus les spectres de lignes des *métalloïdes*.

II. — L'ensemble du spectre ainsi produit peut être considéré comme formé de la simple superposition des spectres de lignes des éléments composants.

III. — En supprimant la condensation, les *spectres des métalloïdes disparaissent*.

Dans le cas des minéraux, le spectre se réduit alors aux raies les plus brillantes des métaux seulement. Elles se détachent sur un fond lumineux, produit par l'incandescence des fragments.

Dans le cas des sels, on a généralement alors des spectres complexes, caractéristiques de l'espèce chimique et dus vraisemblablement à la molécule non dissociée. Ils varient donc d'une combinaison à l'autre. Ce fait a déjà été mis en lumière, pour les sels fondus ou dissous, par de nombreux travaux, notamment par ceux de MM. A. Mitscherlisch, Diacon, Lecoq de Boisbaudran.

Dans l'étincelle condensée, les raies de l'air sont très affaiblies en présence de celles des éléments volatilisés, surtout quand la distance explosive est très courte (égale ou inférieure à 1^{mm}). Elles se réduisent, pratiquement, aux lignes signalées pour la première fois par Masson. Ces raies de l'air ont même l'avantage de servir de repères pour la position de l'échelle micrométrique.

Il est curieux d'observer l'action de la condensation sur l'étincelle jaillissant entre des électrodes revêtues de métalloïdes libres : condensée, elle donne de beaux spectres de lignes de ces corps *sans* les enflammer ; non condensée, au contraire, elle les allume immédiatement, en donnant un spectre continu à peine visible. L'expérience est surtout frappante avec le soufre, le sélénium et l'arsenic.

Il est facile de vérifier les propositions émises précédemment au sujet des spectres des sels, en prenant les sels alcalins et surtout ceux des éléments halogènes. On a ainsi de très beaux spectres du chlore avec le chlorure de sodium (1) ; de l'iode, avec l'iodure de

(1) Le sel commun donne aussi les raies du potassium, lithium, calcium, etc.

potassium, etc. J'espère pouvoir donner bientôt des résultats détaillés sur cette classe de sels.

Dans le cours de ce travail, et principalement dans l'étude des spectres de comparaison destinés à préciser, pour chaque élément, les raies visibles dans les conditions où j'opérais, j'ai déterminé avec une plus grande approximation qu'on ne l'avait fait jusqu'ici, les longueurs d'onde des spectres d'un certain nombre de métalloïdes. Je les présenterai à la Société dans une prochaine communication.

Toutes sortes de bobines à long fil induit peuvent servir dans ces recherches. Les variations dans leur puissance ne semblent pas avoir d'influence sur l'intensité relative des raies d'un même spectre, pourvu que le fil induit ait une très grande résistance par rapport au fil inducteur. Il faut seulement prendre des condensateurs à surfaces notablement plus considérables, par rapport à la bobine, qu'on ne le fait généralement. Pour des appareils donnant de 3 à 5 centimètres d'étincelle, je mettais deux, trois ou quatre bouteilles de Leyde, dont chaque armature offrait environ 12 décimètres carrés de surface. Pour une bobine donnée, il y a une capacité de condensateur limite qu'il ne faut pas dépasser, sous peine de n'avoir plus que de rares étincelles ne permettant pas d'observation spectroscopique continue; mais on a avantage à se rapprocher de cette limite.

Un spectroscope ordinaire de laboratoire à un prisme en flint lourd est suffisant pour le simple examen des raies caractéristiques des corps formant les constituants principaux des minéraux et des sels. Mais, pour l'étude complète de ces spectres, et la recherche des éléments accessoires contenus en faibles quantités, il est avantageux de recourir à une plus forte dispersion. J'ai fait usage du spectroscope à vision directe, à deux prismes composés, construit par M. Ph. Pellin sur les indications de M. Cornu.

Cet appareil est très dispersif, mais l'absorption de la lumière y croissant rapidement avec la réfrangibilité, on est forcé pour avoir le violet d'enlever un des deux systèmes de prismes qui est mobile. L'appareil ainsi réduit est encore notablement plus dispersif qu'un spectroscope ordinaire à un prisme, puisqu'il dédouble aisément la raie D.

N° 172. — Action de l'oxyde nitrique sur le chlorure ferreux; par M. V. THOMAS.

Lorsque, dans un tube de verre bien desséché contenant du perchlorure de fer anhydre, on fait passer un courant d'oxyde

nitrique parfaitement sec, il se forme, suivant la température à laquelle on opère, deux composés distincts d'oxyde nitrique et de chlorure ferrique. En même temps, il se dégage d'abondantes fumées jaune brun d'un corps qui se dépose dans les parties froides et ressemblant beaucoup aux oxychlorures de fer. Puis, si la température s'élève encore, on voit apparaître dans le tube des lamelles blanches de chlorure ferreux; mais si on les laisse refroidir dans un courant de gaz, ces lamelles prennent une belle coloration rouge en absorbant de l'oxyde nitrique.

J'ai entrepris l'étude de ces deux corps.

Corps jaune brun. — Ce corps se produit toujours, mais en quantités souvent très petites, quand de l'oxyde nitrique passe sur du perchlorure de fer suffisamment chauffé. Aussi l'avais-je considéré tout d'abord comme un oxychlorure de fer qui se serait formé grâce à la présence de traces d'humidité ou même de vapeur nitreuse dans le gaz employé. J'ai dû prendre, par conséquent, de grandes précautions pour avoir du chlorure ferrique bien sec et de l'oxyde nitrique exempt à la fois de toute trace d'humidité et d'hypoazotide.

Le chlorure ferrique a été purifié par plusieurs sublimations successives et condensé dans le tube même où devait agir le bioxyde d'azote. Celui-ci provenait d'un appareil continu où il se produisait par l'action du Cu sur l'acide azotique. J'utilisais, pour absorber les traces de vapeur nitreuse qu'il pouvait contenir, l'action de ce gaz sur une dissolution éthérée d'iodure d'antimoine (1). L'air était chassé de l'appareil par un courant d'acide carbonique. L'appareil se composait donc d'un flacon laveur où barbottait le gaz à sa sortie de l'appareil producteur, de deux tubes à ponce sulfurique dans lesquels il se desséchait, d'un flacon contenant de l'iodure d'antimoine en solution éthérée, enfin de deux flacons à acide sulfurique pour retenir les vapeurs d'éther qui auraient pu se trouver entraînées par le courant gazeux. A l'extrémité du tube de verre était fixé un récipient après lequel se trouvaient à nouveau un flacon à acide sulfurique et un flacon d'iodure d'antimoine dissous qui servait de tube témoin. Après m'être assuré ainsi que l'appareil ne pouvait recevoir que de l'oxyde nitrique exempt de vapeur d'eau et d'hypoazotide, j'élevais graduellement la température. Je vis bientôt apparaître les fumées brunâtres et en quantité d'autant plus grande que la température s'élevait moins rapidement. Elles vinrent se condenser dans les parties froides. Si on

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 13, p. 722; 1895.

venait à chauffer la matière déjà condensée, elle semblait entrer en fusion, dégageait quelques bulles gazeuses et prenait l'aspect du chlorure ferreux.

Cette poudre jaune brun ainsi obtenue attire l'humidité bien plus énergiquement que le chlorure ferrique lui-même et ne doit être maniée qu'avec le plus grand soin. Soumise à l'analyse, elle a donné les nombres suivants :

Moyenne des analyses.

Fe	39.13
Cl	50.01
Az	5.20
O (par diff.)	5.66
	100.00

La formule $Fe^2Cl^4.AzO$ correspond à

Fe	39.43
Cl	50.00
Az	4.93
O	5.64
	100.00

Le corps se forme sans doute par l'action de AzO sur le chlorure ferreux entraîné par le courant gazeux, d'après la réaction

$$Fe^2Cl^4 + AzO = Fe^2Cl^4.AzO.$$

le chlorure ferreux prenant naissance lui-même d'après la formule

$$Fe^2Cl^6 + 2AzO = Fe^2Cl^4 + 2AzOCl.$$

Ce composé ne semble pas se former par l'action directe de AzO sur Fe^2Cl^4.

Corps rouge. — Il se produit très régulièrement par l'action directe de l'oxyde nitrique sur le chlorure ferreux ; mais comme on se trouve, dans la plupart des cas, contraint de préparer le chlorure ferreux par réduction du chlorure ferrique, il est préférable d'effectuer cette réduction par l'oxyde nitrique lui-même et de prendre pour point de départ le perchlorure de fer.

En général, la saturation est très longue ; de plus, le corps qu'on obtient ainsi ne renferme pas toujours la même quantité d'azote. Pour l'avoir dans un état de pureté plus grand, j'ai placé ce corps dans une atmosphère d'oxyde nitrique en maintenant la température entre 60° et 100°. Au bout de plusieurs jours, la matière a été chauffée en tube scellé pendant quelques heures aux environs de

175°. On obtient ainsi une poudre d'un très beau rouge qui, soumise à l'analyse, correspond à la formule $5Fe^2Cl^4.AzO$:

	Trouvé.	Calculé.
Fe........................	43.13	43.07
Cl........................	54.51	54.61
Az........................	1.29	1.07
O (par diff.)............	1.07	1.25
	100.00	100.00

Je rappellerai ici que j'ai déjà obtenu, mais en opérant en dissolution éthérée et partant du chlorure ferrique, une combinaison cristallisée de chlorure ferreux et d'oxyde nitrique, ce qui porte à trois le nombre des combinaisons isolées connues :

$Fe^2Cl^4.2AzO$, $Fe^2Cl^4.AzO$, $5Fe^2Cl^4.AzO$.

La première de ces combinaisons a été obtenue par Graham en solution alcoolique, la seconde par Péligot en solution aqueuse. Graham avait, en outre, constaté que 100 parties de chlorure ferreux sec étaient susceptibles d'absorber de 2 à 3,66 parties d'oxyde nitrique en se colorant en noir (1). Je n'ai pu constater ce fait qu'une seule fois en faisant réagir l'oxyde d'azote sur du chlorure ferreux préparé par réduction (au moyen d'un courant d'hydrogène) du chlorure ferrique. Dans ce cas, je pense que la coloration était due à des traces d'humidité.

M. Gay a repris depuis Péligot l'étude de l'absorption de l'oxyde nitrique par les dissolutions aqueuses de chlorure et, en général, de tous les sels ferreux (2). Il a été conduit à admettre que les composés obtenus ainsi étaient dissociés. La loi générale de la dissociation n'est pas vérifiée exactement; mais, comme il le fait très justement remarquer, cette loi n'est connue que pour les composés secs, et il attribue les divergences observées à l'influence du dissolvant. Il était donc intéressant de savoir si les composés que j'ai préparés étaient oui ou non dissociables.

A cet effet, j'ai soumis les corps : 1° à l'action du vide; 2° à l'action d'un courant de gaz inerte.

Action du vide. — La substance a été placée sous une cloche à acide sulfurique. Le vide a été fait jusqu'à ce que le manomètre reste à un niveau constant. La pression dans la cloche était alors

(1) *Phil. Magazine Ann.*, t. 4, p. 266 et 331.
(2) GAY, *Thèse de doctorat*, 1885.

de 11 millimètres de mercure. Au bout de vingt-quatre heures, la pression n'avait subi aucune variation.

Il en résulte que la température (voisine de 25°) à laquelle j'ai opéré la tension de dissociation du composé, si toutefois il y a dissociation, est inférieure à 11 millimètres de mercure.

Action d'un courant de gaz inerte.—Comme les corps à étudier étaient excessivement hygrométriques, une des précautions indispensables à prendre était de dessécher soigneusement le gaz inerte employé.

Pour cela, l'acide carbonique dont je me suis servi était desséché à travers deux tubes à boules de Liebig contenant de l'acide sulfurique concentré, suivis de trois tubes en U remplis de ponce sulfurique. De là, il se rendait dans un tube bien desséché où se trouvait la substancee.

Pour être bien sûr de la parfaite dessiccation du gaz, au système précédent, j'ajoutais un tube témoin que je pesais avant et après l'expérience.

Dans ces conditions, après avoir fait passer un courant de gaz à la température ordinaire pendant plusieurs heures, la substance ne se trouvait pas altérée.

Il résulte nettement de ces deux expériences que, des trois corps signalés, aucun d'eux n'a une tension de dissociation, même très petite (20-25°).

Action de l'eau. — J'ai mentionné l'action de l'eau sur le corps $Fe^2Cl^4.2AzO$. Elle est très nette ; le corps se dissout sans aucun dégagement gazeux.

Sur les composés renfermant moins de bioxyde d'azote, elle semble, au premier abord, plus compliquée. Si, sur une certaine quantité de ces corps, on verse quelques gouttes d'eau, on obtient un dégagement gazeux abondant ; mais si, à une grande quantité d'eau, on ajoute, au contraire, la matière en petite quantité, on obtient bien un dégagement de quelques bulles gazeuses, mais je crois que la plus grande partie de l'oxyde nitrique reste dans la liqueur ; si les corps n'ont pas subi d'oxydation, si l'eau employée est bien purgée d'air, les dissolutions sont limpides. En général, elles sont légèrement troubles, d'une couleur jaune allant jusqu'au rouge, surtout à chaud ; mais je n'ai jamais pu obtenir de dissolution noire, analogue à celle qu'on obtient par l'action de AzO sur les dissolutions aqueuses de sel ferreux.

Action des alcalis. — J'ai étudié l'action de la potasse et de l'ammoniaque.

Elle est analogue pour les trois composés. Un alcali ajouté à une

dissolution bien exempte d'oxygène donne un précipité que j'ai trouvé identique à celui signalé par Péligot. Il est d'abord blanc grisâtre, puis devient vert bleuâtre et finalement noir. Ces changements de coloration sont très difficiles à saisir, mais on peut les observer cependant assez nettement en opérant sur le corps $Fe^2Cl^4.2AzO$. Toutefois, le précipité noir n'est jamais devenu couleur rouille en prenant de l'eau bien purgée d'air. M. Gay (*loc. cit.*) n'a pas pu observer ces changements de coloration. Le précipité obtenu par lui, en précipitant les solutions ferreuses nitrées, est noir et reste noir.

Mais ce qui distingue particulièrement l'action des alcalis est le fait suivant :

Si on précipite une solution ferreuse saturée d'oxyde nitrique, on obtient un dégagement abondant (et qui ne s'arrête qu'au bout de plusieurs heures) d'un *mélange gazeux formé en proportions variables de protoxyde d'azote et d'azote.*

En précipitant, au contraire, la dissolution aqueuse d'un des trois composés que j'ai préparés, on n'obtient pas de *dégagement gazeux.* Il n'y a dans la liqueur ni acide azotique, ni acide azoteux, ni ammoniaque.

Action de $AzO^3.Ag$ *sur la dissolution aqueuse de* $Fe^2Cl^4.2AzO.AzO$. — L'action de l'azotate d'argent sur la dissolution du composé $Fe^2Cl^4.2AzO.AzO$ est intéressante. Si on opère la précipitation du chlore par la méthode générale, on sait que la liqueur portée à 80-90° devient absolument limpide au bout d'un certain temps. Or, voici ce qu'on observe : si on opère la filtration sur un filtre lavé à l'eau froide, les trois ou quatre premières gouttes du liquide passent troubles. Le précipité est blanc et semble analogue au chlorure d'argent. Puis la liqueur passe parfaitement claire et redissout même le précipité tout d'abord formé. On obtient de même un précipité en plongeant dans la liqueur chaude contenant le chlorure d'argent une baguette de verre froide. Le précipité se forme au contact de la baguette et disparait aussitôt qu'on la retire.

Ce phénomène assez curieux m'avait fait penser que de l'azote pouvait s'éliminer à l'état d'acide hypoazoteux et que le précipité que j'ai signalé était dû à de l'hypoazotite d'argent. Toutefois, je n'ai pu, dans la liqueur filtrée, déceler l'acide hypoazoteux : entre autre, je n'ai pu obtenir le précipité avec le chlorure de calcium. Cette hypothèse de la formation d'acide hypoazoteux en ces circonstances est assez naturelle : on sait, en effet, qu'en faisant réagir sur du protoxyde de fer du bioxyde d'azote dans un rapport déter-

miné (très voisin, du reste, de celui où ils se trouvent dans la solution), il y a formation de cet acide.

Je n'ai pu, jusqu'à présent, constater cette particularité avec les deux autres composés; mais, avec ces corps, l'élimination de l'azote se fait d'une autre manière, déjà signalée par M. Gay.

Action du vide sur le précipité que donne la potasse dans la solution des composés $Fe^2Cl^4.AzO$ *et* $5.Fe^2Cl^4.AzO$. — Si, comme nous l'avons dit, on précipite un de ces sels par la potasse, on obtient un précipité qui, après quelques instants, est noir. J'ai soumis, comme l'a fait M. Gay, ce précipité à l'action du vide. On peut constater alors un dégagement gazeux très net et très abondant. Ce gaz est formé par de l'azote pur ou presque pur.

Action du bioxyde d'azote. — N'ayant jamais obtenu de coloration noire en dissolvant les deux composés précédents dans l'eau privée d'air, je pensais que, n'étant pas saturés d'acide nitrique, leur solution était susceptible d'en absorber encore en prenant la coloration caractéristique bien connue. Il n'en est rien, ou tout au moins l'absorption est excessivement faible et très lente. J'ai opéré sur le mercure. Une dissolution de 28 centimètres cubes avait absorbé, au bout de six heures, seulement 4 centimètres cubes environ de gaz. Cette absorption était due, je pense, à une dissolution d'oxyde nitrique dans l'eau et à une oxydation légère de la solution par le gaz lui-même. Du reste, en faisant passer de l'oxyde nitrique bien exempt de vapeur nitreuse dans une dissolution bien privée d'air, j'ai constaté que, après un temps très court, la potasse précipitait non pas de l'oxyde noir, mais du peroxyde de fer. Il résulte donc de ces expériences que le bioxyde d'azote réagit comme oxydant.

Cette réaction, ainsi que celles que j'ai signalées plus haut, semblent donc indiquer une différence très nette entre les composés obtenus par M. Gay à l'état de dissolution et les corps préparés soit par voie sèche, soit en dissolution éthérée en partant du chlorure ferrique.

J'espère revenir encore sur ces composés pour élucider complètement certains points intéressants de leur histoire.

N° 173. — Sur l'acier au bore; par **MM. MOISSAN** et **G. CHARPY.**

L'étude d'une combinaison du fer avec de petites proportions de bore présente un grand intérêt au point de vue pratique et théorique. Les analogies qui existent, en effet, entre le carbone et le bore et leur différence de volume atomique rendaient en parti-

culier ces expériences intéressantes en ce qui concerne les théories actuellement proposées sur la constitution des aciers.

M. Osmond (1) a étudié, par la méthode du refroidissement, un fragment de fer fondu dans le vide avec du bore adamantin, mais il ne donne pas l'analyse du métal ainsi obtenu; il conclut que le bore agit sur le fer comme le carbone en abaissant les points critiques et par suite en facilitant la trempe. Au contraire, M. Arnold, reprenant cette question, n'a pu constater l'existence du bore dans du fer fondu en présence du bore adamantin; il estime que les deux corps ne sont pas susceptibles de se combiner dans les mêmes conditions que le fer et le carbone.

Nous avons pu préparer un alliage de fer avec une faible proportion de bore de la façon suivante : du bore amorphe pur, chauffé avec du fer réduit dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, a donné une fonte borée contenant environ 10 0/0 de bore : ce borure de fer a été ajouté à de l'acier extra-doux préalablement fondu (2). Après une deuxième fusion, on a obtenu un lingot de plus de 2 kilogrammes d'un alliage répondant à la composition suivante :

Bore	0,580
Carbone	0,17
Manganèse	0,30
Silicium, phosphore, soufre	traces

Ce métal a pu être laminé sous forme de barre cylindrique; il se forge aisément au rouge sombre, mais s'émiette sous le marteau s'il est trop fortement chauffé. D'une manière générale, il se travaille à peu près comme l'acier doux.

Essais par la méthode du refroidissement. — La courbe des vitesses de refroidissement aux différentes températures présente un point critique indiquant un dégagement de chaleur très marqué vers 1140°. On trouve également des points critiques, à peine indiqués, à 1040, 830, 730 et 660°. Ces trois derniers points semblent correspondre aux points a_1, a_2, a_3, que l'on rencontre d'ordinaire dans les aciers doux à des températures légèrement supérieures; mais ils sont beaucoup moins nets dans l'acier au bore.

Le point de 1140° rappelle par son intensité le point correspon-

(1) Osmond, Sur le rôle de certains corps étrangers dans les fers et les aciers (*Comptes rendus*, t. 110, p. 242; 1890).

(2) Cette opération a été effectuée à l'usine Saint-Jacques de Montluçon, grâce à l'obligeance de M. Léon Lévy, directeur des forges de Châtillon et Commentry, auquel nous sommes heureux d'adresser nos remerciements.

dant à la recalescence dans les aciers durs; nous l'avons retrouvé d'ailleurs dans divers échantillons de fonte au bore et de borure de fer tenant jusqu'à 10 0/0 de bore. L'étude des courbes de refroidissement permet de constater nettement le déplacement du carbone par le bore signalé par l'un de nous dans une note précédente. Le point de 670°, très accusé dans la fonte ordinaire au carbone, disparait presque complètement après une fusion en présence de bore et se trouve remplacé par le point de 1140°.

Essais mécaniques. — Des barettes de 2 millimètres d'épaisseur environ ont été découpées dans le métal et trempées à l'eau après avoir été chauffées à différentes températures. Dans ces barrettes, on a ensuite découpé des éprouvettes de traction de 4 millimètres sur 2 et 90 millimètres de longueur entre repères. Ces éprouvettes ont été essayées sans subir aucun recuit. Le tableau suivant donne les résultats obtenus ainsi que ceux relatifs à deux aciers au carbone traités d'une façon identique et qui nous ont servi de termes de comparaison :

	ACIER AU BORE		ACIER A 0,07 DE C.		ACIER A 0,37 DE C.	
	Charge de rupture.	Allongement après rupture.	Charge de rupture.	Allongement après rupture.	Charge de rupture.	Allongement après rupture.
	kilogr.	p. 100.	kilogr.	p. 100.	kilogr.	p. 100.
Forgé et recuit....	45	11	33,4	22,7	55,3	16,1
Trempé à 800°.....	85,6	5,1	34,8	15,2	92,4	2,7
— à 900°.....	120	2,7	42,5	13,5	117,4	1,7
— à 1100°....	129,5	3,1	»	»	»	»
— à 1200°....	92,3	0,9	»	»	»	»

On voit qu'au point de vue de l'élévation de la charge de rupture par la trempe, l'acier au bore se comporte comme un acier au carbone notablement plus dur, et la diminution de l'allongement est moins marquée qu'avec ce dernier.

Mais il est surtout remarquable que la dureté de l'acier au bore n'augmente pas sensiblement par la trempe; les éprouvettes, qui ont donné 120 et 137 kilogrammes, par millimètre carré, à la traction, ont pu être découpées à la lime aussi facilement que les éprouvettes non trempées; pour l'acier à 0,37 0/0 de carbone, au contraire, les éprouvettes trempées n'ont pu être façonnées qu'à la meule d'émeri, la lime se trouvant impuissante à les attaquer.

Conclusions. — D'après ces essais, on voit que le bore commu-

nique au fer la propriété de prendre la trempe, mais une trempe spéciale correspondant à une élévation de la charge de rupture sans augmentation sensible de la dureté. Son rôle est donc nettement distinct de celui du carbone. Ces résultats démontrent aussi combien il est nécessaire, dans les théories relatives à la trempe, de définir d'une façon précise les transformations obtenues, au moyen d'essais mécaniques variés.

N° 174. — Préparation et propriétés du borure de fer; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons établi qu'à la température de l'arc électrique, le carbone pouvait s'unir aux métaux, en produisant des carbures cristallisés parfaitement définis, tels que le carbure d'aluminium et les acétylures alcalino-terreux.

Le bore et le silicium peuvent donner de même des séries de composés également définis et cristallisés. L'étude de ces nouvelles séries enrichira la chimie de corps parfois très stables, et dont certains, vraisemblablement, pourront avoir quelques applications industrielles. De plus, elle fournira d'utiles renseignements pour l'établissement de la valence et la classification des corps simples.

Nous étudierons plus particulièrement, aujourd'hui, la préparation du borure de fer qui peut servir de type pour l'obtention d'un certain nombre de borures métalliques.

Cette préparation découlait d'ailleurs tout naturellement de l'action du bore sur les carbures de fer et elle nous a permis (1) d'aborder avec M. Charpy l'étude des aciers au bore.

Préparation du borure de fer. — Ce nouveau composé peut s'obtenir : 1° par l'action du chlorure de bore sur le fer réduit; 2° en faisant agir directement le bore sur le fer.

1° *Action du chlorure de bore sur le fer réduit.* — Du fer réduit bien pur est placé dans un tube en porcelaine traversé lentement par un courant de vapeurs de chlorure de bore. L'appareil est porté au rouge sombre; il se produit aussitôt du chlorure de fer volatil et il reste dans le tube un borure de fer amorphe de couleur grise.

2° *Action du bore sur le fer.* — Cette préparation peut se faire dans un four à tube chauffé par un bon feu de coke. On brasque une nacelle de porcelaine avec la quantité de bore néces-

(1) H. MOISSAN et G. CHARPY, Sur les aciers au bore (voyez le mémoire précédent).

saire à la combinaison et l'on place par dessus du fer de Suède ou du fer réduit. L'appareil est ensuite traversé par un courant très lent d'hydrogène, et l'on chauffe entre 1100 et 1200°. On laisse refroidir dans l'hydrogène et l'on obtient ainsi un culot métallique qui, lorsque la teneur en bore est voisine de 9 0/0, présente une texture cristalline très nette et se casse avec facilité suivant des plans de clivage bien déterminés. De longues aiguilles traversent la masse et prennent souvent des teintes irisées.

Lorsque l'on place un cylindre de fer doux sur du bore amorphe bien pur dans les conditions que nous venons d'indiquer, le bore produit un véritable phénomène de cémentation et, bien avant le point de fusion du fer, que l'on ne saurait atteindre dans cet appareil, la fusion de la fonte borée se produit avec facilité. Cette fonte borée, lorsqu'elle renferme de 8 à 9 0/0 de bore, fond à une température un peu inférieure à celle de la fonte ordinaire. Avec la pince thermo-électrique de M. Lechâtelier, nous avons trouvé que son point de fusion était voisin de 1050°.

Si la teneur en bore atteint 10 0/0, la fusion devient beaucoup plus difficile, le culot présente une cassure conchoïde et la cristallisation est confuse. Dans un bon feu de coke ou même dans un four chauffé avec du charbon de cornue, on ne fond qu'avec difficulté le mélange à 20 0/0 de bore; il vaut mieux, dans ces conditions, utiliser le four électrique.

On peut obtenir aussi une fonte borée au four électrique en chauffant, dans un creuset de charbon brasqué avec du bore, des morceaux de fer doux de bonne qualité. La réaction peut alors se produire sur des masses plus grandes et avec un courant de 300 ampères et 65 volts, la chauffe ne doit pas durer plus de cinq à six minutes.

Si la température est trop élevée, le carbone du creuset intervient dans la réaction et la fonte borée renferme une quantité variable de borure de carbone cristallisé.

Les culots métalliques préparés soit au four à tube, soit au four électrique, sont concassés et attaqués par l'acide chlorhydrique étendu de deux à trois fois son volume d'eau. On dissout ainsi l'excès de fer et il reste ensuite une matière cristalline qu'on lave à l'eau puis à l'alcool et à l'éther pour éviter dans sa dessiccation l'action simultanée de l'acide carbonique et de l'humidité. Les cristaux obtenus dans ces conditions présentent une composition constante. C'est le borure de fer de formule BoFe.

Propriétés. — Le borure de fer se présente en cristaux brillants, de plusieurs millimètres, d'un gris un peu jaunâtre. Sa densité est

de 7,15 à 18°. Ces cristaux sont inaltérables dans l'air ou dans l'oxygène sec. En présence de l'air humide, ils se recouvrent avec facilité d'une couche ocreuse (1).

Chauffés dans un courant de chlore au rouge, ils sont attaqués avec incandescence et le chlore s'unit au bore et au fer. Le brome attaque ce composé plus facilement et il semble se former un bromure double de bore et de fer. L'iode est sans action à 1100°. Il en est de même pour l'acide iodhydrique.

Chauffé dans l'oxygène, le borure de fer brûle avec éclat et, lorsque la combustion est commencée en un point, elle se continue sur toute la masse sans que l'on ait besoin de maintenir une élévation de température. Dans toutes ces expériences, le borure de fer amorphe s'attaque plus facilement que le borure cristallisé; et comme cette action de l'oxygène est accentuée lorsque le borure pulvérulent se trouve en présence d'humidité et d'acide carbonique, c'est bien à l'existence de ce borure de fer que l'on doit attribuer les phénomènes d'incandescence qui se produisent parfois dans la dessiccation du bore impur préparé par l'action du sodium sur l'acide borique.

Le borure amorphe est attaqué par le soufre à une température peu supérieure à son point de fusion. Le borure cristallisé s'attaque de même avec incandescence, mais à une température plus élevée.

Le phosphore au rouge fournit un mélange de phosphure de fer et de phosphure de bore.

Le chlorate de potassium, à sa température de fusion, n'attaque pas le borure de fer, mais, lorsqu'on élève la température, l'attaque commence et se continue avec incandescence. Il en est de même pour l'azotate de potassium en fusion.

Les carbonates alcalins fondus détruisent avec rapidité le borure de fer; l'attaque est complète en quelques instants. La potasse fondue déshydratée attaque vivement le borure de fer, mais sans incandescence.

L'acide sulfurique concentré ou étendu est sans action à froid. L'acide concentré, à sa température d'ébullition, décompose le borure de fer avec formation d'acide sulfureux et de sulfate de fer anhydre. L'acide chlorhydrique concentré attaque lentement, à chaud, ce composé, tandis que l'acide étendu n'exerce aucune

(1) Si l'on opère sur la cuve à mercure en présence d'une petite quantité d'eau et d'un volume d'air déterminé, on constate, après vingt-quatre heures, une diminution notable d'oxygène, et l'on voit que chaque parcelle de borure s'est entourée d'une couche gélatineuse ayant l'apparence de la rouille.

action et permet, comme nous l'avons indiqué plus haut, d'en séparer l'excès de métal. L'acide fluorhydrique en solution n'attaque que lentement le borure, soit à froid, soit à chaud.

Le véritable dissolvant du borure de fer est l'acide nitrique, et, par conséquent, l'eau régale. L'acide nitrique très étendu ne le dissout qu'à l'aide de la chaleur, mais l'acide fumant ou hydraté l'attaque avec violence.

Analyse. — Le dosage du fer a toujours été fait à l'état de sesquioxyde. Le dosage du bore a été effectué sous forme de borate de chaux.

Dans cette dernière analyse le borure de fer a été attaqué par l'acide azotique dans l'appareil qui sert au dosage du bore, appareil que j'ai décrit précédemment (1). Après la cessation de tout dégagement gazeux, l'acide borique a été chassé par l'alcool méthylique et le liquide mis en digestion avec de la chaux vive. De l'augmentation de poids de la chaux, on déduit la teneur en bore.

Nous avons trouvé ainsi les chiffres suivants :

	1.	2.	3.	Théorie pour BoFe.
Fer..................	84.15	84.48	83.86	83.58
Bore.................	15.18	14.94	15.59	16.42

Le petit excès de fer qu'indiquent ces analyses provient de ce que les cristaux de borure de fer ont toujours retenu quelque trace de ce métal interposé. Le borure amorphe, obtenu par l'action du chlorure de bore sur le fer réduit, nous a fourni des chiffres plus exacts (analyse n° 3).

Ces analyses conduisent, pour le composé cristallisé que nous venons de décrire, à la formule BoFe.

En élevant la température du four électrique au moment de la préparation de la fonte borée, nous n'avons jamais pu obtenir d'autres combinaisons. A ces hautes températures, la chimie semble se compliquer de moins en moins et l'on n'obtient plus qu'une seule combinaison toujours de formule très simple.

N° 175. — Préparation et propriétés du titane; par M. Henri MOISSAN.

Le titane est plus connu jusqu'ici à l'état de combinaisons qu'à l'état de liberté. On ne l'a obtenu que sous forme de poudre amorphe dont l'aspect et les propriétés ont varié avec chaque préparation.

(1) *Comptes rendus*, t. 116, p. 1087.

Dans le premier procédé indiqué par Berzélius, ce savant faisait réagir le potassium sur un fluotitanate alcalin. On recueillait dans ces conditions une poudre de couleur rougeâtre que l'on a démontrée ensuite n'être qu'un azoture.

Wöhler (1) et plus tard Wöhler et Deville (2), en faisant réagir le sodium sur le fluotitanate de potassium dans un courant d'hydrogène, ont préparé une autre poudre de couleur grise qu'ils regardaient comme le titane et qui décomposait l'eau à la température de 100°.

Enfin, plus récemment, M. Kern (3), en entrainant au rouge la vapeur de chlorure de titane par un courant d'hydrogène, sur du sodium placé dans une nacelle, a obtenu une autre poudre qui ne décomposait plus l'eau qu'à 500°. Du reste, aucun des auteurs de ces travaux n'a produit d'analyses du titane qui, en somme, était toujours obtenu par la réduction d'un composé titané par un métal alcalin.

L'affinité si puissante du titane pour l'azote et la grande difficulté d'avoir un courant continu d'hydrogène absolument privé d'azote compliquaient singulièrement cette préparation. Les échantillons obtenus jusqu'ici renferment tous du potassium ou du sodium, du silicium, de l'oxygène et de l'azote.

A la suite de nos réductions par le charbon, au four électrique, de l'oxyde d'uranium, de la silice et de l'acide vanadique, nous avons repris l'étude du titane.

Lorsque l'on chauffe dans notre four électrique, avec un courant de 100 ampères et 50 volts (machine de 8 chevaux), de l'acide titanique placé dans un creuset ou dans une nacelle de charbon, on obtient d'une façon constante un oxyde de titane fondu ou cristallisé d'un bleu indigo. Si l'on répète cette opération avec un courant de 300 à 350 ampères et de 70 volts (40 chevaux), on obtient une masse jaune de couleur bronze parfaitement fondue. C'est l'azoture de titane Ti^2Az^2 de MM. Friedel et Guérin.

Pour préparer le titane, la température doit être beaucoup plus élevée. Avec une machine de 45 chevaux, en variant la forme de l'expérience, nous n'avons jamais obtenu que l'azoture. La préparation ne devient possible que si l'on produit une chaleur assez grande pour dépasser la température de décomposition de cet azoture de titane.

(1) Wöhler, *Ann. Chim. Phys.*, 3ᵉ série, t. **29**, p. 166.
(2) Wöhler et Deville, *Ann. Chim. Phys.*, 3ᵉ série, t. **52**, p. 92.
(3) Kern, *Chem. News*, t. **33**, p. 57, et *Bull. Soc. chim.*, t. **26**, p. 265.

Lorsque l'on chauffe à l'air, dans une nacelle de charbon, un mélange d'acide titanique et de carbone, sous l'action d'un arc de 1,200 ampères et 70 volts (au moyen du fourneau électrique à tube que nous avons décrit), on obtient une masse fondue qui, après refroidissement, a un aspect cristallin très net et est formée par un carbure de titane de formule TiC absolument exèmpt d'azote.

Enfin, lorsque l'on chauffe sous l'action du même arc, mais cette fois dans un creuset, un mélange d'acide titanique et de charbon, sans qu'il y ait excès de ce dernier, on obtient après refroidissement un culot dont la partie supérieure, sur une profondeur de 2 à 3 centimètres, est fondue, et qui est formé par une fonte de titane à cassure brillante et à teneur variable de carbone.

Dans ces conditions, l'azoture de titane ne peut plus exister, et le titane, plus ou moins carburé, subsiste seul.

Ces actions successives d'un arc de plus en plus puissant sur le mélange d'acide titanique et de charbon me paraissent apporter une preuve décisive de l'augmentation de la température de l'arc électrique en fonction du courant. Cette étude, en démontrant que la puissance calorifique de l'arc croît avec l'intensité électrique, augmente considérablement le nombre des expériences à entreprendre dans cette nouvelle voie.

Préparation du titane. — On peut employer du rutile de Limoges, choisi avec soin et qui ne renferme qu'une très petite quantité de silice et de fer. Dans le cas, le titane obtenu ne sera pas pur, et il vaut mieux substituer, au produit naturel, de l'acide titanique préparé au laboratoire. Ce composé est intimement mélangé à du carbone, puis comprimé et séché avec soin. On tasse fortement ce mélange dans un creuset cylindrique de charbon, de 8 centimètres de diamètre, et l'on dispose le tout au milieu du four électrique. On opère ainsi sur une quantité de 300 à 400 grammes. On fait jaillir l'arc provenant d'un courant de 1,000 ampères et 60 volts pendant dix à douze minutes, on arrête le courant, on laisse l'appareil se refroidir, puis on ouvre le four. Le creuset renferme une masse homogène qui n'a été liquéfiée que sur une profondeur de quelques centimètres. Cette matière est entourée d'un vernis jaunâtre d'acide titanique fondu.

Si l'on opère avec un courant de 2,200 ampères et 60 volts, la quantité de titane obtenue est plus grande, mais la fusion de tout le mélange contenu dans le creuset n'est pas complète. Chaque expérience fournit environ 200 grammes de titane.

En dessous du titane fondu, on trouve une couche d'azoture

jaune plus ou moins cristallisé, et, tout au fond du creuset, une autre couche bleue d'oxyde de titane hérissée de petits cristaux. Ces différentes tranches de composés variables sont une preuve de l'abaissement rapide de la température de la surface du creuset jusqu'au fond.

La fonte de titane que l'on obtient dans ces conditions sera plus ou moins riche en carbone, selon les proportions d'acide titanique et de charbon. Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	AMPÈRES.	VOLTS.	DURÉE de la chauffe.	CARBONE.	CENDRES.
Rutile + charbon............	1000	70	15′	15,3	3,3
— —	1200	70	12	11,2	2,0
— —	1000	60	12	8,2	2,5
Acide titanique + charbon...	1100	70	10	7,7	4,5
Carbure de titane + oxyde...	2000	60	9	4,8	2,1

Cette fonte de titane peut être mélangée avec de l'acide titanique, puis chauffée à nouveau au four électrique sous l'action d'un courant aussi intense que précédemment. Dans ces conditions, surtout si l'on a soin d'opérer rapidement pour éviter l'action carburante de l'arc, on obtient un titane ne renfermant pas d'azote et de silicium et ne contenant plus, comme impureté, que 2 0/0 environ de carbone. Jusqu'ici nous n'avons pu descendre au-dessous de cette teneur.

Propriétés. — Le titane, préparé dans ces conditions, se présente sous la forme d'une masse fondue à cassures d'un blanc brillant, assez dure pour rayer avec facilité le cristal de roche et l'acier, friable néanmoins et pouvant se réduire facilement en poudre au mortier d'Abich, puis au mortier d'agate. Sa densité est de 4,87.

Le chlore attaque le titane à 325°, avec incandescence, en produisant le chlorure de titane $TiCl^4$. Le brome à 360° donne un bromure de couleur foncée. L'iode réagit à une température encore plus élevée, sans incandescence sensible, et fournit l'iodure de titane solide, préparé à l'état de pureté par M. Hautefeuille.

Dans l'oxygène, le titane brûle à 610° avec incandescence en laissant un résidu d'acide titanique amorphe. Le soufre attaque lentement le titane au point de ramollissement du verre. Il se produit un corps de couleur foncée, inattaquable à froid par l'acide

chlorhydrique et dégageant de l'hydrogène sulfuré avec l'acide concentré et bouillant.

Dans un courant d'azote, le titane en poudre se transforme en azoture à une température voisine de 800°. Cette combinaison se fait avec un dégagement de chaleur, et la nacelle est portée à une température supérieure à celle du tube. C'est le premier exemple bien net d'une combustion d'un corps simple dans l'azote.

La vapeur de phosphore réagit vers 1000° en donnant un phosphure de couleur foncée, mais l'attaque n'est que superficielle.

Le carbone se dissout dans le titane fondu et s'y combine pour former un carbure défini. L'excès de carbone cristallise sous forme de graphite.

Au four électrique, le silicium et le bore s'unissent au titane pour donner des borures et des siliciures fondus ou cristallisés, qui possèdent une dureté aussi grande que celle du diamant.

Le titane se dissout avec facilité dans le fer en fusion et dans le plomb. Avec le cuivre, l'étain et le chrome, il donne des alliages dont nous poursuivons l'étude.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant attaque lentement le titane en dégageant de l'hydrogène. Il se produit une solution violette. Avec l'acide nitrique à chaud, l'attaque est assez lente et fournit de l'acide titanique. Avec l'eau régale, la dissolution est beaucoup plus rapide, mais l'acide titanique qui se produit ne tarde pas à ralentir la réaction.

L'acide sulfurique étendu dissout le titane avec beaucoup plus de facilité, même à froid ; mais, pour avoir une attaque continue, il est pourtant nécessaire d'élever la température. Il se dégage de l'hydrogène et la solution prend une teinte violette. Avec l'acide sulfurique concentré et bouillant, il se produit de l'acide sulfureux.

Dans un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, le titane se dissout en produisant une violente effervescence. L'attaque est aussi rapide que celle du silicium.

Les oxydants agissent sur le titane avec une certaine énergie : l'azotate de potassium en fusion l'attaque sans dégagement de chaleur apparent ; mais si l'on projette du titane en poudre dans du chlorate de potassium chauffé à sa température de décomposition, il se produit une vive incandescence.

Les carbonates alcalins en fusion l'attaquent aussi avec incandescence ; il en est de même d'un mélange de nitrate et de carbonate de potassium.

Le titane porphyrisé, chauffé dans un courant de vapeur d'eau, ne commence à décomposer ce gaz qu'à une température voisine

de 700°, et ce n'est guère qu'à 800° que la décomposition se produit d'une façon continue. Il se fait de l'acide titanique, et l'on recueille de l'hydrogène.

Le fluorure d'argent est réduit à la température de 320° par le titane en poudre avec incandescence.

Analyse. — Le titane, réduit en poudre, est attaqué par un mélange en fusion de carbonate (2 p.) et d'azotate de potassium (8 p.). La masse blanche obtenue est reprise par l'eau froide ; le résidu de titanate insoluble est dissous dans l'acide chlorhydrique froid et réuni à la première solution. L'acide titanique est ensuite précipité par l'ammoniaque, en suivant les précautions indiquées pour cette analyse.

Pour doser le carbone, on enlève le titane au rouge sombre au moyen d'un courant de chlore pur et sec, et, par combustion du résidu noir dans l'oxygène, on obtient par pesées l'acide carbonique et les cendres.

Ces analyses nous ont fourni les chiffres suivants :

	1.	2.	3.
Titane	94.80	96.11	96.69
Carbone	3.81	2.82	1.91
Cendres	0.60	0.92	0.41

Carbure de titane TiC. — Lorsque l'on chauffe, sous l'action d'un arc électrique de 1,000 ampères et 70 volts, un mélange d'acide titanique 160 parties et carbone 70 parties, on obtient, après dix minutes, un carbure défini d'après l'équation

$$TiO^2 + 3C = TiC + 2CO.$$

Ce carbure de titane se présente en culots bien fondus, à cassure cristalline ou en amas de cristaux ; il renferme un léger excès de carbone qui a cristallisé sous forme de graphite (1).

Le carbure de titane a une densité de 4,25. Il n'est pas attaquable par l'acide chlorhydrique, ce qui permet, dans certains cas, de le séparer avec facilité du titane en excès. L'eau régale l'attaque avec lenteur. A 700°, la vapeur d'eau n'exerce aucune action sur lui. Les autres réactions sont voisines de celles du titane. Cependant il brûle beaucoup mieux que ce corps dans l'oxygène. Au rouge naissant il prend feu, et le dégagement de chaleur est assez grand pour porter la matière au rouge blanc. Réduit en poudre et projeté

(1) Ce graphite retient énergiquement du titane et abandonne par la combustion dans l'oxygène des cendres d'un blanc jaunâtre, dans lesquelles on caractérise facilement l'acide titanique.

dans la flamme d'un brûleur, il fournit des étincelles très belles, beaucoup plus brillantes que celles données par le titane.

Analyse.

	1.	2.	3.	Théorie pour TiC.
Carbone	20.06	19.40	19.18	19.36
Titane	»	79.94	80.41	80.64

Azoture de titane. — L'azoture, obtenu en chauffant l'acide titanique soit additionné de charbon, soit seul, sous l'action d'un arc de 300 ampères et de 70 volts, se présente sous forme de masses fondues de couleur bronze, difficilement friables, très dures, rayant le rubis, taillant le diamant, et dont la densité est de 5,18.

Il nous a donné à l'analyse 78,3 et 78,7 de titane. Ce composé, exempt de carbone, répond donc bien à l'azoture décrit par MM. Friedel et Guérin, dont la densité était de 5,28 et la teneur en titane 78,1 0/0.

Oxyde de titane. — L'oxyde bleu obtenu sous l'action de l'arc électrique sur l'acide titanique, lorsque cet arc est de faible intensité, se rapproche beaucoup comme aspect du protoxyde de titane dont l'existence est encore douteuse, et qui a été mentionné par Laugier et par Karsten.

L'oxyde que nous avons obtenu se présente sous l'aspect d'une masse d'un bleu indigo foncé, recouverte et formée d'un amas de cristaux. Nous poursuivons l'étude de ce composé.

Conclusions. — Lorsque l'on fait agir la chaleur produite par un arc électrique dont l'intensité est variable sur un mélange d'acide titanique et de charbon, on obtient :

1° Le protoxyde bleu de titane ; 2° l'azoture de titane fondu Ti^2Az^2 ; 3° le titane fondu ou un carbure cristallisé de titane TiC.

Le titane fondu est le corps le plus réfractaire que nous ayons obtenu jusqu'ici au four électrique ; il est plus infusible que le vanadium et laisse bien loin derrière lui les métaux tels que le chrome pur, le tungstène, le molybdène et le zirconium. Il n'a pu être préparé au four électrique qu'à une température supérieure à celle de la décomposition de son azoture et au moyen de l'arc produit par une machine de 100 chevaux. Le titane fondu possède vis-à-vis de l'azote une affinité moins grande que les poudres obtenues par l'action des métaux alcalins sur les fluotitanates ; cependant ce titane, réduit en poudre, brûle dans l'azote à une température de 800°.

L'ensemble des propriétés du titane le rapproche nettement des métalloïdes et en particulier du silicium.

N° 176. — Préparation et propriétés du molybdène pur fondu; par M. Henri MOISSAN.

Dans un travail précédent (1), nous avons démontré qu'il était facile de produire une fonte de molybdène, en chauffant au four électrique un mélange de charbon et de l'oxyde de ce métal; nous donnerons aujoud'hui la suite de nos recherches sur cette question.

Rappelons d'abord que le molybdène, qui s'obtient à l'état pulvérulent par réduction du bioxyde dans l'hydrogène (2), n'a été fondu au chalumeau par Debray que sous forme de petits globules renfermant de 4 à 5 0/0 de carbone (3).

Pour préparer le molybdène, nous sommes partis du molybdate d'ammoniaque pur qui a été réduit en poudre, et introduit dans un creuset en terre réfractaire n° 12 qui peut en contenir 1 kilogramme. Le creuset muni de son couvercle est chauffé au four Perrot pendant une heure et demie. Après refroidissement, l'oxyde se présente sous forme d'une poudre dense d'un gris violacé répondant à la formule MoO^2 (4). Une chauffe fournit de 760 à 770 grammes d'oxyde. Cet oxyde est additionné de charbon de sucre en poudre très fine, dans les proportions suivantes :

Oxyde	300gr
Charbon	30

Dans ce mélange le bioxyde se trouve en notable excès par rapport au carbone. La poudre est tassée dans un creuset de charbon et soumise à l'action calorifique d'un arc produit par un courant de 800 ampères et 60 volts pendant six minutes. On doit éviter de fondre complètement le métal afin de laisser une couche solide au contact du creuset, qui serait vivement attaqué par le molybdène liquide.

Dans ces conditions, on obtient un métal complètement exempt de carbone, et il est facile, en une heure, d'en préparer plus de 1 kilogramme.

Si cette préparation dure plus de six minutes, le molybdène

(1) H. MOISSAN, Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires : tungstène, molybdène, vanadium (*Comptes rendus*, t. **116**, p. 1225; 1893).

(2) Le molybdène pulvérulent se prépare en réduisant au rouge sombre le bioxyde par l'hydrogène pur, puis en chauffant le métal obtenu dans un courant de gaz acide chlorhydrique.

(3) DEBRAY, Recherches sur le molybdène (*Comptes rendus*, t. **46**, p. 1098; 1858).

(4) Méthode de Bucholtz pour la préparation du bioxyde.

obtenu se liquéfie, ronge le creuset, se carbure, et l'on obtient une fonte de couleur grise, très dure et cassante,

Fonte de molybdène. — Cette fonte possède une densité de 8,6 à 8,9, suivant sa teneur en carbone. Quand elle est saturée de charbon, elle est beaucoup plus fusible que le molybdène. Riche en carbone, elle est grise et cassante; à 2.50 0/0 de charbon, elle devient blanche et ne peut que très difficilement être brisée sur l'enclume. Elle présente tous les caractères du molybdène étudié par Debray. Elle dissout rapidement le carbone, et, lorsqu'elle se refroidit, elle abandonne ce dernier sous forme de graphite, exactement comme la fonte du fer; cependant, lorsqu'elle est saturée de carbone, elle fournit un carbure cristallisé en fines aiguilles. La fonte grise de molybdène est très dure; elle raye l'acier et le quartz. En fusion elle fournit un liquide très mobile qui peut se couler tout en donnant à l'air de vives étincelles et d'abondantes fumées d'acide molybdique. Nous avons pu fondre et couler sans difficulté des lingots de 8 à 10 kilogrammes. Ces fontes nous ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Fontes blanches.			Fontes grises.	
	1.	2.	3.	4.	5.
Molybdène..........	95.83	»	»	»	92.46
Carbone combiné....	3.04	3.10	2.54	4.90	5.50
Graphite............	0.00	0.08	0.00	0.00	1.71
Scories.............	0.74	0.53	0.62	»	»

Carbure de molybdène. — On prépare ce composé en chauffant au four électrique le bioxyde de molybdène avec un excès de charbon. Les meilleures proportions à prendre sont : bioxyde 250 grammes, charbon 50 grammes. Durée de la chauffe huit à dix minutes, avec un courant de 800 ampères et 50 volts. Lorsque l'on emploie un excès de charbon, on le retrouve dans la masse sous forme de graphite.

Le culot obtenu a une cassure cristalline d'un blanc brillant. Il se clive avec facilité. Il s'écrase rapidement sur l'enclume, et l'on peut en séparer de petits prismes allongés à cristallisation nette. Sa densité est de 8,9, et sa composition répond à la formule Mo^2C.

Analyse. — Dans les différents échantillons décrits dans ce mémoire, le molybdène, après attaque par l'acide azotique, a été précipité sous forme de molybdate mercureux et finalement dosé à l'état de bioxyde. Lorsque le carbure ne contenait pas de graphite, le carbone était séparé par le chlore pur et sec, puis dosé, par

combustion, dans l'oxygène, d'après le poids d'acide carbonique recueilli. Par cette méthode, les teneurs en carbone sont toujours un peu faibles.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	6.	7.	8.	Théorie pour Mo^2C.
Molybdène	93.82	»	»	94.12
Carbone combiné	5.62	5.53	5.48	5.88
Graphite	»	»	»	»
Scories	0.17	»	»	»
	99.61			

Si le carbure renferme du graphite, son attaque est faite par l'acide azotique dans une fiole à fond plat traversée par un courant d'oxygène. Les gaz dégagés passent ensuite dans un tube rempli d'oxyde de cuivre, la vapeur d'eau est retenue par un tube à ponce sulfurique et l'acide carbonique fixé sur de la potasse. De l'augmentation de poids des tubes à potasse on déduit l'acide carbonique et le carbone. Le liquide acide du matras donne, après filtration et lavage, le graphite, et le molybdène est dosé ensuite par l'azotate mercureux.

Cette nouvelle méthode nous a donné comme résultats :

	9.	10.
Molybdène	92.60	91.90
Carbone combiné	5.15	5.43
Graphite	1.61	1.98

En tenant compte du graphite et en faisant le rapport du molybdène au carbone on obtient les chiffres suivants :

	9.	10.	Théorie pour Mo^2C.
Molybdène	94.45	94.10	94.12
Carbone combiné	5.55	5.90	5.88

Molybdène pur fondu. — Le molybdène pur a une densité de 9,01. C'est un métal aussi malléable que le fer. Il se lime et se polit avec facilité. Il se forge à chaud. Il ne raye ni le quartz ni le verre. Bien exempt de carbone et de silicium, il ne s'oxyde guère à l'air au-dessous du rouge sombre. Il peut se conserver plusieurs jours sans altération dans l'eau ordinaire ou chargée d'acide carbonique. En présence de l'air, au-dessous du rouge sombre, il se recouvre d'une pellicule irisée comme le fait l'acier. Vers 600°, il commence à s'oxyder et donne de l'acide molybique qui se volatilise lentement.

Un fragment de molybdène, chauffé pendant quelques heures dans un tube de porcelaine incliné sur une grille à analyse, fournit, dans la partie supérieure du tube, un feutrage de cristaux d'acide molybdique. Le métal n'est recouvert d'aucun autre oxyde, et finit même par disparaître en laissant une belle cristallisation d'acide molybdique. Chauffé au chalumeau à gaz, un fragment de molybdène émet des vapeurs d'acide molybdique en quantité notable. Chauffé au chalumeau oxhydrique, il brûle sans fondre en fournissant d'abondantes fumées d'acide molybdique et un oxyde bleu fusible. Enfin, chauffé dans un courant d'oxygène pur, il prend feu entre 500 et 600° et, si le courant d'oxygène est rapide, la combustion peut se continuer sans l'intervention d'une source de chaleur étrangère.

Cette combustion se produit avec une vive incandescence et peut fournir une belle expérience de cours.

Le chlorate de potassium en fusion attaque le molybdène avec violence. Il suffit de fondre le chlorate et de projeter à la surface un fragment de molybdène pour voir ce dernier devenir incandescent et tournoyer sur le liquide.

La température de la réaction s'élève rapidement; le molybdène brûle avec flamme, et il se dégage d'abondantes fumées blanches d'acide molybdique qui restent en suspension dans l'air sous forme de légers filaments blancs. Parfois, le fragment de molybdène est porté à une température assez élevée pour percer la paroi de la capsule qui est fondue au contact du métal.

L'azotate de potassium en fusion fournit dans les mêmes conditions une réaction identique quoique moins violente avec formation de molybdate alcalin.

Un mélange de molybdène et d'oxyde puce de plomb, chauffé dans un tube à essai, produit un très grand dégagement de chaleur et de lumière.

Le soufre n'agit pas à 440°, mais l'hydrogène sulfuré à 1200° transforme le molybdène en sulfure gris bleuté, amorphe, ayant les propriétés de la molybdénite et laissant, par le frottement, une trace noire sur le papier.

Le fluor n'attaque pas à froid le molybdène en fragments, mais lorsque ce métal est grossièrement pulvérisé, il se fait un fluorure volatil sans incandescence.

Le chlore attaque le molybdène au rouge sombre sans incandescence apparente. Avec le brome, l'action se produit au rouge cerise et sans grande intensité.

L'iode est sans action au point de ramollissement du verre.

Les fluorures d'argent, de zinc et de plomb sont décomposés, mais sans formation de fluorures volatils.

Le perchlorure de phosphore, légèrement chauffé, attaque avec facilité le molybdène en fournissant un chlorure volatil, qui s'altère facilement, en présence de l'humidité de l'air, en prenant une belle coloration bleue.

Cette réaction se produit avec la plupart des composés du molybdène métal, oxydes, sulfure, acide molybdique, et molybdates. Elle peut servir à déceler rapidement le molybdène métallique ou ses composés. Elle s'exécute de la façon suivante :

Dans un petit tube à essai, on place un fragment de la substance à essayer, on l'additionne d'un peu de perchlorure de phosphore et l'on chauffe lentement. Il se forme des fumées rougeâtres de chlorure et d'oxychlorure de molybdène, qui se condensent en un anneau brun plus ou moins foncé. Lorsque la quantité de molybdène est très faible, l'anneau peut être à peine visible. Il suffira de l'abandonner quelques minutes à l'humidité pour le voir prendre une teinte bleue intense due à la formation du chlorure hydraté.

L'action des hydracides sur le molybdène pur est à peu près comparable à celle qu'ils exercent sur la fonte de molybdène. Ces expériences ont été décrites, d'ailleurs, par différents observateurs : Bucholtz, Berzélius, Debray. Nous rappellerons seulement que l'acide fluorhydrique ne l'attaque pas, mais qu'il suffit d'ajouter une goutte d'acide nitrique pour que l'attaque commence et se continue ensuite avec énergie. En présence d'un mélange à parties égales des deux acides, la dissolution est complète ; il reste un liquide teinté de rose qui ne donne avec le ferrocyanure qu'une coloration rouge brun intense, mais pas de précipité. La masse, quelques heures après, se prend en gelée.

Dans un courant d'azote, à la température de 1200°, le molybdène, en fragments ou en poudre, ne donne pas d'azoture.

Le phosphore, au point de fusion du verre, ne s'y combine pas.

Le bore se combine au molybdène à la température du four électrique en donnant un culot fondu couleur gris fer, renfermant des géodes tapissées d'aiguilles prismatiques.

Dans les mêmes conditions, le silicium fournit un siliciure cristallisé, infusible au chalumeau oxhydrique.

L'action du carbone mérite de nous arrêter quelques instants. Nous avons indiqué plus haut l'action du carbone sur le molybdène liquide, nous n'y reviendrons pas.

Le molybdène pur, tel qu'il a été décrit précédemment, est un métal assez tendre, qui se lime très bien et qui ne raye même pas

le verre. Si l'on vient à chauffer un fragment de molybdène pendant plusieurs heures, à une température voisine de 1500°, au milieu d'une masse de charbon en poudre, il se cémente, prend une petite quantité de carbone (1), et sa dureté augmente. Il peut alors rayer le verre. Si maintenant on le chauffe vers 300°, puis qu'on le plonge brusquement dans l'eau froide, il se trempe, devient cassant et prend une dureté telle qu'il raye le cristal de roche.

Inversement, si nous prenons de la fonte de molybdène à 4 0/0 de carbone, fonte très dure et cassante, et que nous en chauffions un fragment pendant plusieurs heures dans un brasque de bioxyde de molybdène, cette fonte s'affine et sa surface peut dès lors être limée et polie.

J'attribue cette décarburation de la fonte solide à une température très éloignée de son point de fusion, à la facile diffusion des vapeurs d'acide molybdique au travers du métal.

J'estime que ces propriétés pourront trouver quelques applications dans la métallurgie.

Lorsque dans un métal saturé d'oxygène, tel que celui qui s'obtient dans la première période du convertisseur Bessemer, on veut enlever cet oxygène, on ajoute du manganèse qui s'oxyde plus facilement que le fer, puis passe dans la scorie (Troost et Hautefeuille). On a proposé aussi d'employer l'aluminium qui a donné de bons résultats parcequ'il est très combustible, c'est-à-dire parce qu'il fixe l'oxygène, mais qui a l'inconvénient de produire de l'alumine solide. J'estime que le molybdène pourrait être utilisé dans les mêmes conditions; il aurait l'avantage :

1° De fournir un oxyde volatil, l'acide molybdique, qui se dégagerait immédiatement à l'état gazeux, en brassant toute la masse;

2° Employé en léger excès, il laisserait dans le bain un métal aussi malléable que le fer et pouvant se tremper comme lui.

La poudre de molybdène, que l'on a cherché à utiliser jusqu'ici, ne peut rendre les mêmes services, parce qu'elle brûle rapidement sur le bain, au contact de l'air avant d'avoir produit aucune action utile.

Analyse du molybdène pur.

	11.	12.	13.	14.
Molybdène	99.98	99.37	99.89	99.78
Carbone	0.00	0.01	0.00	0.00
Scories	0.13	0.28	0.08	0.17

(1) Le molybdène pur chauffé dans un courant d'oxygène ne trouble pas l'eau de baryte. Lorsque ce métal a été cémenté, il donne au rouge dans un courant de gaz oxygène un dépôt blanc de carbonate de baryum.

Conclusions. — Le molybdène peut être obtenu pur et fondu au four électrique. Ce métal, à l'état de pureté, a une densité de 9,01. Il est aussi malléable que le fer; à froid, il peut se limer, et à chaud, se forger. Chauffé dans une brasque de charbon, il se cémente et, par la trempe, fournit un acier beaucoup plus dur que le molybène pur. Inversement, la fonte de molybdène, chauffée dans une masse d'oxyde, perd son carbone, s'affine et prend les propriétés du molybdène.

En présence d'un excès de charbon, le molybdène fournit, au four électrique, un carbure défini cristallisé de formule Mo^2C.

N° 177. — Réduction de la silice par le charbon ; par M. Henri MOISSAN.

Nous avons indiqué précédemment que dans le four électrique la silice était volatilisée avec facilité. En utilisant un courant de 1,000 ampères et 50 volts, la formation de la vapeur de silice est très abondante. En quelques instants, on est entouré de filaments très légers de silice qui voltigent dans l'air et restent longtemps en suspension. Si l'on examine au microscope ces filaments, on voit qu'ils sont formés de sphérules très petites de silice qui, au milieu de l'eau, possèdent un mouvement brownien très accusé.

Lorsque l'on ne termine pas l'expérience par la volatilisation complète de la silice, le culot que l'on retire du creuset présente parfois, à la partie inférieure, des cristaux de silicium absolument caractéristiques, tels que ceux décrits par de Sénarmont. Cette première expérience nous démontre que la silice à haute température est réductible par le charbon.

En chauffant au four électrique, dans un cylindre de charbon, fermé à l'une de ses extrémités, un mélange de cristal de roche et de carbone en poudre, le phénomène est beaucoup plus net.

L'orifice du tube est tapissé de silice floconneuse, puis, en dessous, on trouve des cristaux très nets et à peine colorés de siliciure de carbone et, un peu plus bas, tout un anneau de cristaux noirs, brillants, parsemés çà et là de globules fondus (1); ces cristaux noirs ne sont attaquables que par le mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique. Ils prennent feu à froid dans le fluor et brûlent avec vivacité, en fournissant du fluorure de silicium. Quelques-uns présentent l'aspect très net des cristaux super-

(1) Certains de ces globules de silicium renferment de petits cristaux de siliciure de carbone bien transparents, possédant une belle teinte jaune.

posés obtenus par dissolution du silicium dans le zinc en fusion. Ils sont toujours mélangés de siliciure de carbone, mais la poussière cristalline, recueillie dans tout le tube, renfermait de 28 à 30 0/0 de silicium cristallisé.

Cette expérience, que nous avons répétée plusieurs fois, établit donc que, sous l'action de l'arc électrique, la silice est réduite par le charbon et fournit du silicium. Lorsque la température n'est pas très élevée, une partie du silicium échappe à l'action du carbone et peut se retrouver sous forme de cristaux ou de globules fondus.

En refroidissant la vapeur de silicium au moment de sa production, ce procédé pourrait être appliqué à la préparation du silicium.

N° 178. — Action du fluor sur l'argon; par M. Henri MOISSAN.

La belle découverte de l'argon par lord Rayleigh et M. Ramsay vient de nous démontrer que les corps gazeux, comme les corps solides que nous rencontrons dans la nature, peuvent renfermer en très petites quantités des éléments ignorés jusqu'ici. Ce gaz argon présente de plus un caractère tout spécial, car son activité est à peu près nulle. Ce sont ses propriétés physiques qui en ont permis la recherche, la préparation et l'étude.

M. Ramsay ayant eu la complaisance de me confier 100 centimètres cubes de cet argon, pour essayer de le combiner au fluor, j'ai pu faire sur ce nouveau gaz quelques essais que je rapporterai brièvement.

Depuis plusieurs années, j'ai eu l'occasion d'étudier plusieurs corps simples qui, dans des conditions de température déterminées, se combinent à l'azote avec une grande énergie. Tels sont, en particulier, le bore et le titane.

J'ai chauffé du titane, aussi pur que possible, dans une atmosphère d'argon à la température de ramollissement du verre ordinaire et, après trente minutes de chauffe, il n'y a pas eu diminution de volume, par conséquent pas de combinaison vraisemblable. Le titane n'avait pas changé d'aspect.

Le bore pur, préparé par le magnésium, chauffé dans une cloche courbe de verre de Bohême, ne s'est pas davantage combiné à l'argon, tandis que, dans les mêmes conditions, il s'unit à l'azote pour donner de l'azoture de bore solide.

Cet argon, chauffé en présence de lithium (1), ne diminue pas de

(1) Je dois ce lithium métallique à l'obligeance de M. Guntz. Ce métal a été préparé par le procédé d'électrolyse indiqué par ce savant.

volume, et l'on sait que, dans ces conditions, l'azote fournit rapidement un azoture de lithium, ainsi que M. Ouvrard l'a démontré (1).

La curieuse décomposition de la clévéite par l'acide sulfurique m'a amené à rechercher si l'uranium n'aurait pas d'action sur l'argon. Un volume d'argon, mesuré sur la cuve à mercure, a été chauffé dans une petite cloche courbe en verre ordinaire, en présence de plusieurs fragments d'uranium. Après vingt minutes de chauffe, le volume gazeux n'a pas été modifié. Cet uranium avait été préparé au four électrique et renfermait 3,5 0/0 de carbone.

Pour étudier l'action du fluor sur ce nouveau corps simple, je me suis servi de l'appareil suivant :

Un cylindre de platine de 10 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre est formé par deux montures métalliques portant des disques de fluorine transparente à faces parallèles. Latéralement, deux petits tubes de platine peuvent amener l'un du fluor, l'autre de l'argon. Ces deux tubes de platine se trouvent en face l'un de l'autre. Un troisième tube, placé à l'extrémité du cylindre, laisse écouler le mélange gazeux. De petits robinets métalliques permettent de fermer l'appareil, sans cependant pouvoir y exercer une pression un peu forte. Enfin, une tige métallique, isolée par la lame transparente de fluorine qu'elle traverse, permet de faire jaillir à l'intérieur l'étincelle d'une bobine d'induction.

Les montures métalliques qui contiennent les disques de fluorine transparente, ainsi que les extrémités des tubes, sont serrées au moyen d'écrous qui écrasent une petite couronne de plomb placée sur le rebord des deux tubes à réunir.

Le cylindre de platine, séché avec soin, a été placé à la suite de l'appareil (2) qui m'a servi à préparer le fluor pur et qui a été décrit aux *Annales de Chimie et de Physique* (6e série, t. **23**).

On a balayé tout l'air qu'il renfermait en y faisant passer 3 ou 4 litres de fluor. Le gaz qui se dégageait ne produisait pas de fumée à l'air et donnait, avec le silicium, une vive incandescence. On a arrêté le courant de gaz fluor et l'on a fait arriver, par l'autre petit tube de platine, le gaz argon déplacé lentement par du mercure dans une petite cloche à robinet. Lorsque le courant très lent de gaz argon est arrivé dans l'atmosphère de fluor, aucun phénomène visible ne s'est produit. En tenant le tube dans les doigts, on n'a ressenti aucun changement de température.

(1) Ouvrard, Sur un azoture de lithium (*Comptes rendus*, t. **114**, p. 120).

(2) L'appareil producteur de fluor était muni d'un petit réfrigérant et de deux tubes à fluorure de sodium pour retenir les vapeurs d'acide fluorhydrique.

Dans ce mélange d'argon et de fluor, on a fait jaillir l'étincelle électrique qui n'a produit aucune réaction sensible.

L'expérience a été recommencée deux fois, de façon à faire varier la proportion d'argon, et les résultats ont été aussi négatifs.

La difficulté de manier le fluor ne nous a pas permis de reconnaître si, par l'action d'une série d'étincelles, il y aurait eu à la longue un changement de volume.

La conclusion que nous pouvons tirer de ces expériences est la suivante : A la température ordinaire ou sous l'action d'une étincelle d'induction, un mélange de fluor et d'argon n'entre pas en combinaison.

N° 179. — Dissociation du chlorure de zinc par l'eau ; par M. F. Louis PERROT.

Les dissolutions étendues de $ZnCl^2$ dans H^2O sont, parmi celles que Marignac a étudiées, les seules dont les chaleurs spécifiques ne se prêtent pas au calcul par la formule de M. E. Mathias (1). Je me proposais de déterminer à nouveau ces chaleurs spécifiques en vue d'élucider cette anomalie, lorsque je fus arrêté d'emblée par la formation d'un précipité en cherchant à dissoudre du $ZnCl^2$ dans l'eau.

Le $ZnCl^2$ employé était anhydre et exempt d'oxyde de zinc, ainsi que le montrent deux dosages du zinc :

	Matière employée.	Zn 0/0 obtenu.	Calculé.
I	1,00	47.14	47.86
II	0,70	47.41	

Le précipité était donc dû à l'action de l'eau et devait, selon toute probabilité, être identique à l'oxychlorure que l'on obtient quand on étend d'eau une solution sirupeuse de $ZnCl^2$. Une solution concentrée doit, en effet, se former autour des morceaux de $ZnCl^2$ et être dissociée ensuite par l'eau en excès.

L'oxychlorure, obtenu d'une solution sirupeuse, a passé longtemps pour avoir la composition

$$ZnCl^2.9ZnO + nH^2O.$$

M. G. André (2), qui a fait l'étude de nombreux oxychlorures au

(1) *Journal de Physique*, 2e série, t. 8, p. 204; 1889.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. 3, p. 95; 1894.

point de vue thermochimique, a trouvé pour le même précipité, séché sur du papier, puis exposé dans le vide, la formule

$$ZnCl^2.5ZnO.8H^2O.$$

J'ai analysé le précipité qui se forme lorsqu'on dissout des morceaux de $ZnCl^2$ dans un excès d'eau. A cet effet, environ 100 centimètres cubes d'eau distillée à la température de 10° ont été versés sur 5 à 6 grammes de $ZnCl^2$ anhydre. On a filtré au bout de quelques heures et lavé le précipité à froid avec une quantité d'eau suffisante pour enlever le $ZnCl^2$ non dissocié, mais en évitant un excès de lavage par crainte de dissoudre des traces du précipité.

Ce dernier fut égoutté et tamponné sur du papier joseph. Il fut ensuite desséché jusqu'à poids constant, d'abord sous le vide, puis à 38° sous un dessiccateur à H^2SO^4. Dès lors la perte de poids ne varia plus, même en portant le précipité à 80° dans une étuve.

Analyse. — 0gr,1565 de la substance ainsi desséchée ont été portés à 165°, puis à 180°, et ont perdu 0gr,0255 eau.

Le résidu anhydre a été chauffé graduellement jusqu'au rouge blanc, de façon à volatiliser tout le $ZnCl^2$. La perte de poids fut de 0gr,028.

Le résidu, après cette calcination, a été pesé comme ZnO, soit 0gr,103.

	Obtenu.	Calculé pour $ZnCl^2.5ZnO.6H^2O$.
$ZnCl^2$	17.89	20.94
ZnO	65.81	62.46
H^2O	16.29	16.60
	99.99	100.00

On remarque un assez fort excès en ZnO et une perte en $ZnCl^2$, attribuable au fait qu'avec le mode de dosage employé, un peu de $ZnCl^2$ a pu être dissocié pendant la calcination, et si du Cl s'est dégagé, le Zn correspondant s'est oxydé et a augmenté la quantité de ZnO. Du reste, dans les oxychlorures, la proportion de chlorure et d'oxyde est souvent variable. J'adopterai la formule

$$ZnCl^2.5ZnO.6H^2O.$$

qui ne diffère de celle de M. André que par $2H^2O$ en moins. Cette dernière différence provient du mode de desséchement du précipité, qui n'a pas été le même dans les deux cas.

Relation entre le poids d'oxychlorure formé et la quantité d'eau employée à la dissolution du $ZnCl^2$.

Voulant me rendre compte de la marche de la dissociation, j'ai fait une série de dosages de l'oxychlorure qu'on obtient en dissolvant un même poids de $ZnCl^2$ dans des poids de H^2O différents. Le poids moléculaire de $ZnCl^2$ étant pris = 136,3, une simple règle de proportion montre que

3^{gr},786	$ZnCl^2$ dans	50^{gr},0	eau =	1	molécule $ZnCl^2$ dans	100	m. eau
3,786	»	25,0	»	1	»	50	»
3,786	»	12,5	»	1	»	25	»

Pour estimer la quantité d'oxychlorure, on a simplement dosé le ZnO obtenu après volatilisation du $ZnCl^2$, en opérant comme on l'a indiqué dans l'analyse précédente. On a dû de ce fait corriger les chiffres observés en les multipliant par le facteur 0,95 pour avoir la teneur exacte en ZnO selon la formule.

Essai I. — 50 grammes, soit 100 molécules d'eau versées sur 3^{gr},786 de $ZnCl^2$, ont donné 0,076 ZnO, ce qui correspond à 0,1216 de $ZnCl^2.5ZnO.6H^2O$, soit à 3,21 parties d'oxychlorure pour 100 parties de $ZnCl^2$ employées.

L'addition de nouvelles quantités d'eau dans la liqueur filtrée n'a plus donné de précipité, même au bout de plusieurs jours.

Essai II. — 37^{gr},5, soit 75 molécules d'eau avec 3^{gr},786 de $ZnCl^2$, ont donné 0,0769, soit 0^{gr},1231 ou 3,25 parties d'oxychlorure pour 100 parties de $ZnCl^2$. De nouvelles quantités d'eau n'ont pas donné lieu à un précipité.

Essai III. — 25 grammes, soit 50 molécules d'eau avec 3^{gr},786 de $ZnCl^2$, ont donné, après vingt heures de repos, 0,0712 de ZnO, soit 0,1140 ou 3,01 parties d'oxychlorure pour 100 de $ZnCl^2$. Le liquide filtré a été additionné de 25 grammes d'eau. Un nouveau dépôt se forma qui, après quarante-huit heures environ, fournit 0,0057 en ZnO, ce qui correspond à 0^{gr},0091 ou 0.24 parties d'oxychlorure pour 100 de $ZnCl^2$ primitivement employées ; dès lors aucun nouveau dépôt.

Essai IV. — Répétition du précédent, en vue de vérifier l'action des 50 premières molécules H^2O. Trouvé 0^{gr},0707 ZnO, soit 0^{gr},1132 ou 2,99 0/0 d'oxychlorure.

En résumé :

50	molécules	H^2O	ont donné	3.00 %	oxychlorure
50	»	H^2O	»	0.24	»
100				3.24	

On retrouve ainsi la même quantité d'oxychlorure que dans le premier essai, où les 100 molécules H^2O avaient été versées à la fois.

Essai V. — 12gr,5, soit 25 molécules d'eau avec 3gr,786 de $ZnCl^2$, ont donné 0gr,0636 de ZnO, soit 0,1019 ou 2,69 parties d'oxychlorure pour 100 de $ZnCl^2$. Au bout de quelques heures, aucun dépôt ne s'étant produit dans la liqueur filtrée, on y a versé 12gr,5 d'eau ; un nouveau dépôt s'est formé et a été filtré au bout de vingt-quatre heures : 0,0161 ZnO, soit 0,0258 ou 0,68 parties d'oxychlorure pour 100 de $ZnCl^2$. Une troisième addition de 50 molécules d'eau a fourni un léger dépôt : 0,0028 de ZnO, soit 0,0041 ou 0,10 parties d'oxychlorure pour 100 de $ZnCl^2$. Dès lors aucun nouveau dépôt.

En résumé :

25	molécules	H^2O	ont donné	2.69 %	oxychlorure
25	»	H^2O	»	0.68	»
50	»	H^2O	»	0.10	»
100				3.47	

Essai VI. — Répétition du précédent. Résultats :

25	molécules	H^2O	ont donné	2.51 %	oxychlorure
25	»	H^2O	»	0.72	»
50	»	H^2O	»	0.10	»
100				3.33	

Dans les essais V et VI, la somme des précipités partiels dépasse le chiffre obtenu dans les essais I et VII en employant les 100 molécules H^2O à la fois. Il est probable qu'une trace de HCl, produite par la dissociation du $ZnCl^2$, s'est évaporée pendant les filtrations, vu la faible quantité d'eau présente pour retenir l'acide en dissolution.

Essai VII. — On a fait varier les masses en présence en prenant $2 \times 3,786 = 7^{gr},572$ de $ZnCl^2$ et 100 grammes eau (dissol. à 100 m. H^2O). Filtré au bout de seize heures : ZnO = 0,1558, soit 0gr,2494 ou 3,29 0/0 d'oxychlorure.

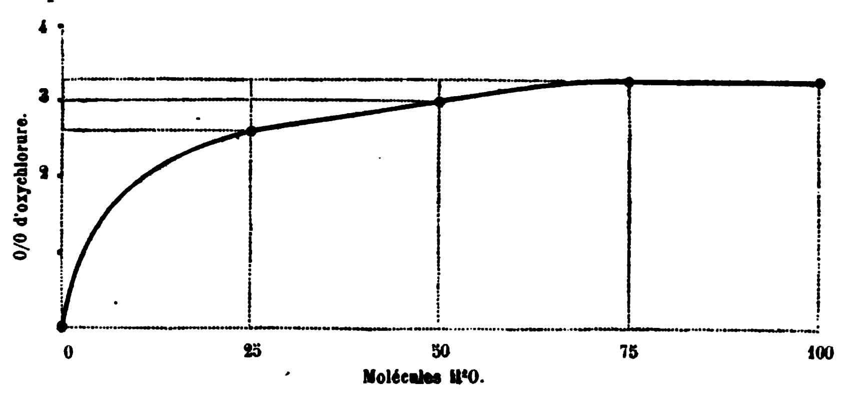
En résumé :

100 H^2O	ont donné	3.25 %	oxychlorure
75 H^2O	»	3.25	»
50 H^2O	»	3.00	»
25 H^2O	»	2.60	»

Il résulte de ces chiffres qu'à partir d'un nombre de molécules d'eau probablement un peu inférieur à 75, un équilibre est atteint,

car, à partir de 75, il ne se produit plus de nouvelles quantités d'oxychlorure, de quelque manière que l'eau soit ajoutée. On peut concevoir que cet équilibre résulte de deux réactions inverses : précipitation d'oxychlorure sous l'action de l'eau et dissolution de cet oxychlorure par l'acide chlorhydrique formé dans la première réaction.

A défaut de la connaissance exacte du nombre limite de molécules d'eau, on a construit la courbe ci-dessous avec les données précédentes :



Il résulte de l'inspection de la courbe que le nombre de molécules limite est plus rapproché de 75 que de 50.

N° 180. — Sur une nouvelle quinone, « la paracymoquinone »; par M. H.-P. BAYRAC.

J'ai préparé cette quinone, isomère de la thymoquinone en traitant d'après la méthode générale la pâte d'indophénol du phénol α du paracymène normal, composé que j'ai fait connaître dans une note antérieure.

Le rendement est très bon. Si l'opération est faite en été, on obtient un liquide jaune-rougeâtre plus lourd que l'eau, qu'il faut recueillir le plus rapidement possible, car, exposé à la lumière, il fonce en couleur et devient brun. Vu sous une assez grande épaisseur, il est d'un beau rouge rubis. Son odeur n'est pas désagréable, quoique forte. Refroidi lentement, il reste liquide, même aux basses températures. J'ai pu le porter progressivement à une température de — 15° sans le solidifier. Mais, refroidi brusquement par un jet de chlorure de méthyle, il se prend en belles aiguilles jaune d'or fusibles à 18°.

Cette quinone est peu soluble dans l'eau qu'elle colore cependant en jaune; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle est très altérable à l'air, quand elle est liquide. Il est absolument impossible de prendre son point d'ébullition, car à la chaleur elle se décompose brusquement. Sa constitution déduite de sa préparation est :

$$CH^3\langle \overset{O}{\bigcirc} \rangle CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \quad (\text{second } O \text{ en para})$$

Elle diffère, comme on voit, de la thymoquinone par le groupement propyle, qui est remplacé dans la thymoquinone par le groupement isopropyle.

Ad. Claus a obtenu le dérivé dibromé de cette quinone en partant du paracymène normal [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 43, p. 563, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 6, p. 576].

Analyse.

	I.	II.
Matière	0gr,2015	0gr,241
Acide carbonique	0,54	0,6470
Eau	0,1328	0,1585

soit en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^2O.O.CH^3.C^3H^7$.
Carbone	73.088	73.217	73.170
Hydrogène	7.322	7.307	7.317

La cymoquinone se réduit très facilement au moyen d'une solution concentrée de bisulfite de sodium saturée d'acide sulfureux, et donne une hydroquinone qui se présente sous forme de plaques très brillantes fusibles à 138°. Ce corps se transforme facilement en cymoquinone sous l'influence des oxydants.

Analyse.

Matière	0gr,2322
Acide carbonique	0,6147
Eau	0,1176

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2.OH.OH.CH^3.C^3H^7$.
Carbone	72.198	72.289
Hydrogène	8.498	8.433

N° 181. — Sur la préparation de l'orthoisopropylphénol et du métapropylphénol de Jacobsen; par **M. H.-P. BAYRAC.**

Préparation de l'orthoisopropylphénol. — J'ai d'abord préparé le cumène par la méthode de M. Friedel; j'ai conduit l'opération comme l'indiquent MM. Béhal et Choay pour la préparation de l'éthylbenzène [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 11, p. 207]. Pour 500 grammes de bromure d'isopropyle, j'ai dû employer 50 grammes de chlorure d'aluminium pour obtenir une réaction complète. Cette quantité de bromure m'a donné 330 grammes de cumène pur, c'est-à-dire 68 0/0 du rendement théorique.

L'orthoisopropylphénol a été préparé d'après le procédé de Spica, en fondant le sel potassique orthosulfoconjugué du cumène avec la potasse. Spica, en traitant le cumène par deux fois son poids d'un mélange d'acide sulfurique pur et d'acide de Nordhausen, obtint deux acides monosulfoconjugués isomères : l'acide ortho et le para, le premier en très faible quantité par rapport au para [*Gazz. chim. ital.*, 1879, t. 9).

Ad. Claus et J. A. Schulte im Hof ayant annoncé [*Bull. Soc. chim.* (2), t. 47, p. 420] que le cumène traité au bain-marie pendant quatre jours par deux fois et demi son poids d'acide sulfurique concentré donnait beaucoup plus d'acide ortho que du para, j'ai suivi les indications de ces chimistes.

Le mélange des acides sulfoconjugués a été ensuite étendu d'eau et traité par le carbonate de baryum jusqu'à saturation. La liqueur filtrée contenant les sels sulfoconjugués a été évaporée doucement; des refroidissements successifs m'ont permis de séparer le sel para, peu soluble dans l'eau, du sel ortho, très soluble.

Je n'ai pu constater l'exactitude des résultats obtenus par MM. Claus et Schulte. J'ai fait une dizaine de fois le traitement du cumène par l'acide sulfurique en me conformant aux indications de ces chimistes et en faisant varier la quantité de cumène traité, et toujours j'ai trouvé qu'il se formait bien plus d'acide parasulfoconjugué que d'acide ortho. Une séparation incomplète de ces deux acides sous forme de sels barytiques ne peut m'être incriminée, car, quoique longue, elle est relativement facile. Le sel barytique para se présente, en effet, sous forme de plaques très larges, brillantes, qui ressemblent absolument comme aspect aux écailles de poisson; au microscope, ces écailles sont constituées par des prismes.

Le sel ortho se présente à l'œil nu sous forme de masses d'aspect savonneux et, au microscope, sous forme d'aiguilles groupées. On

saisit très bien le moment où le sel ortho commence à se précipiter.

100 grammes de cumène traités d'après les indications de Claus et Schulte ne m'ont jamais donné plus de 25 grammes de sel barytique sulfoconjugué ortho, c'est-à-dire peu de chose auprès du rendement indiqué par Spica. Le sel orthosulfoconjugué barytique isolé, la préparation du phénol est facile. Il suffit de le transformer en sel potassique et de fondre ce dernier avec trois fois son poids de potasse.

Indophénol de l'orthoisopropylphénol

$$CH<^{CH^3}_{CH^3}$$

$$O\langle C^6H^3 \rangle C{=}Az{-}C^6H^4{-}Az(CH^3)^2$$

— Je n'ai pu obtenir cet indophénol cristallisé, mais sous forme d'une pâte de couleur cuivrée qui possède d'ailleurs tous les caractères des indophénols cristallisés.

Préparation du méta-propylphénol de Jacobsen. — En fondant le carvacrol avec la potasse, Jacobsen obtint un acide phénol qu'il nomma acide isooxycuminique $\underset{(4)}{C^3H^7}.C^6H^3.\underset{(3)}{OH}-\underset{(1)}{CO^2H}$. Cet acide, chauffé à 190° avec de l'acide chlorhydrique ordinaire, lui fournit par perte de CO^2 un phénol qu'il crut être le métapropylphénol (*D. ch. G.*, t. 11, p. 1062).

Dans le but d'obtenir la quinone correspondante à ce phénol, j'ai cherché à préparer une certaine quantité du produit de Jacobsen. Je n'ai trouvé aucun détail de préparation dans la note publiée par ce chimiste. Aussi mes recherches sont-elles restées longtemps infructueuses. Avec quelle quantité de potasse faut-il fondre le carvacrol, à quelle température faut-il porter le mélange ; pendant combien de temps faut-il chauffer ? Toutes ces questions sont d'autant plus intéressantes que, pour obtenir un phénol par la méthode de Wurtz, on fond aussi avec la potasse le dérivé sulfoconjugué correspondant. La même opération peut donc donner à volonté, avec certains dérivés, soit un phénol, soit un acide phénol, ou un mélange de ces deux corps. Dans un travail d'ensemble en préparation, je donnerai sur ces synthèses des phénols et des acides phénols d'utiles indications pratiques, que, à ma connaissance du moins, on ne trouve sur aucun ouvrage.

Dans tous les cas, voici comment j'ai préparé le phénol de Jacobsen : 100 grammes de carvacrol sont fondus avec 500 grammes

de potasse à une température variant de 200 à 250°; il ne faut pas dépasser 250° et il vaut mieux se rapprocher autant que possible de 200°. On agite constamment pendant environ huit heures. On reconnait la fin de la réaction à ce fait que le mélange très homogène devient de plus en plus consistant et tend à devenir presque solide. On arrête alors, et on dissout la masse refroidie dans un litre d'eau environ, puis la solution est fortement acidulée par l'acide chlorhydrique et épuisée à l'éther qui enlève l'acide isooxycuminique et un peu de carvacrol non transformé (si la fusion à la potasse n'a pas été poussée assez loin). Par évaporation de l'éther, on obtient un résidu solide dans lequel on fait passer un courant de vapeur d'eau. La vapeur d'eau entraîne d'abord le carvacrol non attaqué (1), puis peu de temps après l'acide, qui cristallise dans le récipient et se retrouve tout à fait pur. Pour obtenir tout l'acide de 100 grammes de carvacrol, il faut faire passer la vapeur d'eau pendant huit journées; j'ai obtenu 20 grammes de cet acide fondant exactement à 93°. L'acide chauffé pendant une heure en tube scellé à 190°, avec trois fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, donne le phénol de Jacobsen. Ce produit est lavé à l'eau, enlevé à l'éther et distillé après évaporation de l'éther, il passe à 228° (température corrigée). Le liquide refroidi fortement se prend en masse; les cristaux fondent à 26°. 35 grammes d'acide isooxycuminique m'ont donné 25 grammes de phénol pur, c'est-à-dire la quantité presque théorique.

Indophénol du phénol de Jacobsen. — L'indophénol du phénol de Jacobsen a été préparé très facilement d'après la méthode que j'ai indiquée (*Bull. Soc. chim.*, 1894, t. **11**, p. 1131). Il se présente en beaux cristaux à reflets dorés fondant à 73-74°.

Analyse. — Combustion.

Matière employée	0gr,25
Acide carbonique	0,6966
Eau	0,1692

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $O\langle C_6H_2(C^3H^7)\rangle C{=}Az{-}C^6H^4{-}Az(CH^3)^2$.
Carbone	75.992	76.119
Hydrogène	7.520	7.462

(1) Si la fusion a été faite dans les conditions que je viens d'indiquer, il n'y aura pas de carvacrol.

Dosage de l'azote.

Matière employée........................	0gr,244
Volume d'azote obtenu....................	21cc,8
Pression réduite..........................	764mm,761
Température.............................	21°

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Azote 0/0......................	10.161	10.447

N° 182. — Sur une nouvelle quinone, « l'isopropylbenzoquinone ». Constitution du métapropylphénol de Jacobsen; par M. H.-P. BAYRAC.

La pâte d'indophénol obtenue avec l'orthoisopropylphénol traitée d'après la méthode générale m'a donné facilement cette quinone :

$$CH<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$
$$O\langle C_6H_3\rangle O$$

Ce corps se présente sous forme de prismes jaunes fusibles à 28°4. Une fois liquéfié, il reste facilement en surfusion. Son odeur est désagréable. Il est très volatil, se décompose sous l'influence d'une température peu élevée, et à la température ordinaire sous l'influence de la lumière. Peu soluble dans l'eau à froid, très soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, le benzène.

Analyse.

	I.	II.
Matière employée............	0gr,227	0gr,2515
Acide carbonique............	0,6002	0,6633
Eau........................	0,1318	0,149

soit en centièmes :

	Trouvé.		Théorie
	I.	II.	pour $C^6H^3.OOC^3H^7$.
Carbone...........	72.12	71.93	72
Hydrogène.........	6.44	6.58	6.66

Cette quinone se réduit facilement par le bisulfite de sodium saturé d'acide sulfureux et se transforme en hydroquinone correspondante qui se présente sous forme de longues aiguilles transparentes très dures, fusibles à 130-131°.

Analyse.

	gr
Matière employée.........................	0,2005
Acide carbonique.........................	0,5230
Eau.........................	0,1400

oit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^3.OH.OH.C^3H^7$.
Carbone......................	71.13	71.052
Hydrogène....................	7.758	7.894

Constitution du phénol de Jacobsen. — L'indophénol du phénol de Jacobsen m'a donné la même quinone et la même hydroquinone que l'indophénol de l'ortho-isopropylphénol. Le phénol obtenu par Jacobsen n'est donc pas, comme on l'enseigne actuellement, le métapropylphénol, mais le méta isopropylphénol.

Les trois phénols isomères que peut fournir le cumène sont par conséquent connus. Pratiquement, pour se procurer l'isopropylbenzoquinone, il vaut mieux partir du méta-isopropylphénol que de l'ortho, car la préparation de ce dernier phénol est très longue et les rendements en phénol sont peu élevés, ainsi que je l'ai montré.

La préparation du méta-isopropylphénol, au contraire, est relativement facile, si on suit les indications que j'ai fournies dans une note antérieure.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANCAIS.

Contribution à l'histoire du dihydroxychlorure de molybdène (note préliminaire) ; **A. VANDENBERGHE** (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. **29**, p. 281-286). — L'auteur s'est proposé d'étudier le produit d'addition obtenu par Debray par l'action de HCl sec à 200° sur l'anhydride molybdique. Il a déterminé la grandeur moléculaire de ce produit par l'abaissement du point d'ébullition des solutions éthérées et cétoniques. Ces déterminations donnent un chiffre proche de 217 = $MoO^3 2HCl$. L'auteur en tire directement cette conclusion que la combinaison n'étant pas simplement moléculaire, ce qui aurait donné une valeur au moins de moitié moindre, sa constitution ne peut donc être représentée, d'après lui, que par $O{=}Mo(OH)^2Cl^2$. M. DELACRE.

Recherches préliminaires sur l'hydrolyse des dissolutions aqueuses du chlorure mercurique; H. ARCTOWSKI (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. **29**, p. 622-638). — L'auteur a étudié l'hydrolyse de $HgCl^2$. Suivant le principe du travail maximum, celle-ci ne devrait pas avoir lieu, car elle est endothermique. L'auteur prouve, au contraire, que les solutions de $HgCl^2$ renferment à toute température de l'HCl libre. Ces solutions attaquent le marbre et donnent des oxychlorures. M. DELACRE.

Sur la couleur, la densité et la tension superficielle du peroxyde d'hydrogène; W. SPRING (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. **29**, p. 363-384). — L'auteur s'est proposé de compléter l'état de nos connaissances sur les propriétés physiques de l'eau oxygénée.

Dans un premier article, il s'occupe de la couleur, de la densité et de la tension superficielle de cette substance.

Pour l'exécution de son travail, il a préparé une quantité relativement grande de peroxyde d'hydrogène à l'état presque sec (au-delà de 20 grammes) par la distillation fractionnée dans le vide de la solution aqueuse. Il a constaté que le produit pur présente, sous une épaisseur suffisante, une couleur bleu verdâtre, d'une nuance un peu plus foncée que l'eau pure. La densité de H^2O^2 a été trouvée égale à 1,4996 (Thenard avait trouvé 1,450) et la tension superficielle est moins de la moitié de celle de l'eau; elle s'exprime par 0,454, quand la tension de l'eau est égale à l'unité.

M. Spring rapproche ses observations sur la couleur de H^2O^2 de celles qui ont été faites sur l'oxygène et l'ozone, et il conclut que l'oxygène n'a pas dépouillé ses propriétés individuelles dans le peroxyde d'hydrogène.

Mentionnons encore qu'au cours de la distillation de H^2O^2, il s'est produit une explosion formidable. M. DELACRE.

Sur la chaleur spécifique du peroxyde d'hydrogène; W. SPRING (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*,, 3e série, t. **29**, p. 479-489). — La valeur de la chaleur spécifique de H^2O^2 peut fournir un renseignement sur la structure de ce composé, puisqu'il est démontré que la chaleur spécifique d'un corps est en relation avec la quantité d'*énergie cinétique* consommée pendant sa formation.

Le H^2O^2 *sec* ne se prête pas à une détermination de la chaleur spécifique, parce qu'il n'est pas possible d'empêcher sa décomposition. Il devient alors lui-même une source de chaleur. En opérant

sur des solutions de H^2O^2 dans l'eau, l'auteur a constaté une limite supérieure de la chaleur spécifique; elle est exprimée par 0,6208. Si l'on compare cette chaleur à celle de l'eau en appliquant la loi de Wœstyn sur les chaleurs spécifiques des corps composés formant un même groupe chimique, on constate qu'il n'y a pas accord.

L'auteur conclut de là que l'eau et l'eau oxygénée ne forment pas *groupe* et que l'énergie potentielle de l'hydrogène et de l'oxygène est moins réalisée dans H^2O^2 que dans H^2O. M. DELACRE.

Propriétés de l'acide carbonique solide; P. VILLARD et B. JARRY (*C. R.*, t. **120**, p. 1413). — Les températures ont été déterminées au moyen d'un thermomètre à toluène.

Point de fusion et propriétés optiques de l'acide carbonique solide. — De l'acide carbonique sec a été distillé et solidifié dans un large tube refroidi, suivant l'axe duquel était suspendu le thermomètre. L'appareil ayant été purgé d'air, le tube a été réchauffé lentement dans une enceinte close. Bientôt la fusion a eu lieu, durant laquelle la température s'est maintenue pendant près de vingt minutes à —56°,7. Un manomètre relié au tube indiquait en même temps une pression invariable de 5^{atm},1.

Après fusion presque totale, la température et la pression s'étant élevées, le tube a été refroidi et la solidification observée. Elle a été accompagnée, comme la fusion, d'un arrêt du thermomètre à —56°,7 et du manomètre à 5^{atm},1.

Ainsi l'acide carbonique cristallisé fond à —56°,7, sous une pression de 5^{atm},1. C'est à peu près ce qu'avait trouvé Faraday.

La neige carbonique, préparée de la manière ordinaire, puis enfermée dans un tube semblable au précédent a donné sensiblement les mêmes résultats.

Les cristaux d'acide carbonique, simplement déposés sur une lame de verre, ont pu être facilement examinés au microscope : ils se sont montrés absolument sans action sur la lumière polarisée.

Température de l'acide carbonique solide à l'air libre. — Fondant sous une pression de 5^{atm},1, l'acide carbonique ne peut exister sous la pression ordinaire qu'à l'état gazeux ou à l'état solide, hormis le cas de surfusion. De plus, l'acide solidifié exposé en vase ouvert doit de lui-même prendre la température pour laquelle la force élastique de la vapeur émise est égale à la pression extérieure. C'est ce qui arrive, en effet, et, à l'air libre, l'acide carbonique cristallisé ou neigeux se maintient à une température constante de —79°.

L'expérience directe a montré qu'à — 79° la vapeur émise par la neige a une tension d'une atmosphère.

Mélanges réfrigérants. — Contrairement à l'opinion courante, l'éther mélangé à la neige carbonique n'en abaisse pas la température.

Quelle que soit la manière dont on fait le mélange, la température minima est atteinte seulement quand il y a excès de neige ou d'acide cristallisé et ne dépasse pas — 79°. L'ébullition de l'acide carbonique continue à se produire dans l'éther, et, conformément aux lois connues, s'arrête si l'on refroidit le mélange ou si l'on ferme le tube qui le contient; dans ce cas, la température s'élève, puis redescend à — 79° quand on ouvre à nouveau le tube. Il faut donc attribuer le froid obtenu au fait que la neige est froide et qu'elle tend à se maintenir à son point d'ébullition. Si le refroidissement de l'éther provenait d'un phénomène de dissolution, il serait maximum au moment de la saturation, ce qui n'est pas. D'ailleurs, l'effet thermique résultant de la dissolution de l'acide carbonique est tellement faible que, pour le constater, il faut refroidir préalablement l'éther à — 79°; l'addition d'une petite quantité de neige dans ce liquide non saturé et déjà froid produit alors un abaissement de température de 1° environ.

Le chlorure de méthyle se comporte tout autrement : à partir de — 65°, la neige carbonique s'y dissout sans dégagement gazeux et, au moment où la saturation est atteinte, le thermomètre marque — 85°. L'abaissement de température est bien dû à la dissolution de la neige, puisqu'il ne se dégage pas de gaz et que la température finale est inférieure à — 79°. Dans ces conditions, un excès d'acide carbonique sera nuisible, puisqu'il se comportera comme un corps inerte plus chaud que le mélange.

Au moyen d'un courant d'air sec, on peut facilement abaisser à — 90° la température de ces mélanges.

Température de la neige carbonique dans le vide. — On a placé environ 120 grammes de neige dans un cylindre en toile métallique fermé par une plaque de liège à une extrémité. Un thermomètre était placé au centre de la neige. Le tout était installé sous la cloche d'une machine pneumatique à côté d'un petit manomètre. Un fil de cuivre pénétrait dans la cloche en traversant un bouchon et permettait de soulever le thermomètre au moment des lectures. Enfin, un grand flacon rempli de potasse en fragments était intercalé entre la machine et le récipient.

Le vide s'est fait avec la plus grande facilité et, en quinze minutes, le thermomètre est descendu à — 115°; peu après il marquait

— 125°, la pression étant alors de 5 millimètres de mercure. Cette température a pu être maintenue pendant près de trois heures; la neige carbonique ne se vaporisant qu'avec une extrême lenteur dans ces conditions : à la fin de l'expérience, il en restait encore 60 grammes. P. ADAM.

Sur les tungstates acides ammoniaco-sodiques ; L. A. HALLOPEAU (*C. R.*, t. **120**, p. 1343). — Les paratungstates doubles de soude et d'ammoniaque, décrits jusqu'à ce jour, ont tous été obtenus par réaction entre un tungstate neutre ou acide de soude et un sel ammoniacal. L'action directe de l'ammoniaque sur le paratungstate de soude donne naissance à des composés cristallisés différents de ceux qui ont été précédemment signalés, mais présentant par leur composition des analogies avec des tungstates acides connus.

Lorsque, dans une dissolution froide et un peu concentrée de paratungstate de soude $12TuO^3, 5Na^2O + 28H^2O$, on verse goutte à goutte de l'ammoniaque en excès, il se forme presque aussitôt un abondant précipité cristallisé. En redissolvant ce précipité dans l'eau chaude, et en soumettant la solution ainsi obtenue à l'évaporation dans le vide, on observe tout d'abord la production d'une quantité généralement faible de cristaux très petits, pour la composition desquels l'analyse conduit à la formule

$$16TuO^3, 3Na^2O, 3(AzH^4)^2O + 22H^2O.$$

Les eaux-mères concentrées laissant déposer des cristaux assez volumineux d'un paratungstate double de formule

$$12TuO^2, 4Na^2O, (AzH^4)^2O + 25H^2O.$$

Ce sont des primes incolores, transparents, présentant des extinctions à 12° de l'axe d'allongement; les cristaux sont aplatis et offrent l'apparence de tables hexagonales. Ils sont très solubles.

Ces deux tungstates acides se décomposent par la chaleur, en laissant un résidu noir contenant un azoture de tungstène. Pour sa composition, le premier de ces sels se rapproche du tungstate acide d'ammoniaque $8TuO^2, 3(AzH^4)^2O + 8H^2O$ décrit par Marignac et du tungstate $8TuO^2, 3(AzH^4)^2O + 9H^2O$, signalé par Laurent et probablement identique au précédent.

Le second tungstate

$$12TuO^3, 4Na^2O, (AzH^4)^2O + 25H^2O,$$

qui se produit toujours très abondamment, en gros cristaux, faciles

à recueillir à l'état de pureté, trouve naturellement sa place à la suite des paratungstates ammoniaco-sodiques :

$12TuO^3,Na^2O,4(AzH^4)^2O+13H^2O$	(Knorre),
$12TuO^3,Na^2O,4(AzH^4)^2O+14H^2O$	(Gibbs),
$12TuO^3,5[{}^1/_4Na^2O+{}^3/_4(AzH^4)^2O]+12H^2O$	(Marignac),
$12TuO^3,2Na^2O,4(AzH^4)^2O+15H^2O$	(Marignac),
$12TuO^3,2Na^2O,3(AzH^4)^2O+18H^2O$	(Knorre).

P. ADAM.

Dosage du soufre dans les pyrites. Attaque par le peroxyde de sodium; O. JOSEPH (*Bull. Soc. chim. du Nord,* fasc. **1-2**, p. **6**). — L'auteur a pratiqué l'emploi, déjà indiqué par Clarck (*Chem. Soc.*, t. **63**, p. 1079), du peroxyde de sodium, dans l'analyse des pyrites et s'est assuré que les résultats obtenus sont des plus satisfaisants.

L'attaque de la pyrite se fait en mélangeant 1 gramme de pyrite bien sèche et 5 grammes de peroxyde de sodium qu'on introduit dans un creuset de platine à peine chauffé par une très petite flamme qui ne le touche pas. La réaction se déclare après une ou deux minutes au plus ; le creuset est subitement porté au rouge ; tout le soufre est alors transformé en sulfate.

Nous extrayons du mémoire le tableau suivant qui donne les résultats obtenus comparativement avec l'eau régale.

PYRITE ESSAYÉE.	PROVENANCE.	MODE D'ATTAQUE.		ÉCART S 0/0.	PERTE de poids subie par le creuset
		Eau régale S 0/0.	Peroxyde de sodium S 0/0.		gr
N° 1	Espagne.	50.90	50.95	0.05	0,112
2	—	51.66	51.78	0.12	0,109
3	Norvège.	43.77	43.78	0.01	0,102
4	—	41.69	41.78	0.09	0,150
5	Espagne.	50.40	50.45	0.05	0,045
6	—	51.11	51.01	0.10	0,027
7	—	49.38	49.47	0.09	0,031
8	—	50.10	50.10	0.00	0,019
9	—	50.68	50.68	0.00	0,032
10	—	49.41	49.44	0.00	0,026

La perte de poids subie par le creuset est en moyenne de 0gr,133 pour les essais 1, 2, 3, 4; elle n'est que de 0gr,030 pour les autres;

cela tient à l'emploi d'un creuset de platine iridié à 10 0/0 qui s'attaque moins que la platine ordinaire.

Si, au lieu de platine, on emploie le nickel ou le cuivre, les résultats ne sont plus nets par suite de la formation du sulfure.

Il faut avoir soin, pour éviter des projections, de n'employer que de la pyrite et du peroxyde bien secs. Pour conserver ce dernier, il est commode de mettre le flacon dont on se sert, bouché, sous une cloche à acide sulfurique. E. BUISINE.

De l'action de la chaleur sur le sulfure de carbone; H. ARCTOWSKI (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique,* 3e série, t. **29**, p. 286-291). — L'auteur, en faisant passer quinze fois, très lentement, des vapeurs de CS^2 à travers un tube à combustion chauffé vers 600° et distillant ensuite le produit (environ 300cc), a recueilli 1 goutte de résidu présentant les réactions de C^2S^3 (Bela v. Lengyel, *Berichte*, t. **26**, p. 2960).

En conséquence, l'auteur considère comme très peu probables les propositions de M. Berthelot (*Bull.*, t. **11**, p. 450), à savoir que la décomposition du CS^2 commence précisément aux températures auxquelles il commence lui-même à prendre naissance, et que cette décomposition par la chaleur est une simple scission en les éléments. M. DELACRE.

De l'action de quelques gaz à chaud sur le phosphore rouge; A. VANDEVELDE (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. **29**, p. 400-403). — Retgers (*Zeitsch. f. anorg. chemie*, t. **7**, p. 265) a obtenu de la phosphamine par l'action de l'hydrogène à chaud sur le phosphore rouge. Le fait suivant, constaté par l'auteur, rend cette réaction peu probable : à 260°, température de transformation du phosphore rouge en phosphore blanc, la phosphamine se décompose en ses éléments. En réalité, le gaz qui se dégage dans l'expérience de Retgers est bien inflammable, mais n'a pas l'odeur alliacée de la phosphamine; il ne donne pas d'iodure de phosphonium avec HI. Ce sont donc simplement des vapeurs de phosphore entraînées; le même phénomène se produit avec d'autres gaz : l'azote, CO^2, CO, H^2S et HCl. M. DELACRE.

Action de l'eau et de l'alcool sur l'aluminium du commerce en présence d'autres métaux; L. HUGOUNENQ [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **1**, p. 537]. — Si l'aluminium pur est inattaquable par l'eau, il n'en est pas de même de l'aluminium du commerce, où

les impuretés dues à d'autres métaux forment un couple électrique. Dans l'eau et dans l'alcool, il se dégage de l'hydrogène et il se forme bientôt au fond du vase un dépôt d'alumine. C'est ce qu'on peut observer dans les cliniques chirurgicales, où on conserve dans l'alcool des instruments à manche d'aluminium massif.

L'auteur a étudié comparativement l'action de contact des différents métaux avec l'aluminium au sein de l'eau et de l'alcool. L'aluminium joue le rôle de pôle négatif, c'est-à-dire est toujours attaqué. P. ADAM.

Sur l'acide dichlorfluoracétique; F. SWARTZ (Mémoires in-8° de l'*Académie royale de Belgique*, t. 51,43 pages). — L'action du mélange fluorant de l'auteur ($SbFl^3 + Br$) sur CCl^3COOH donne deux produits liquides, l'un bouillant à 75°, l'autre à 160°, donnant l'un et l'autre avec l'alcool un éther (Ébull. 130-132°). L'action est peu nette et l'auteur a préféré opérer sur l'anhydride. Il prépare ce dernier en chauffant pendant dix heures, à 200-215°, 130 grammes de P^2O^5 pour 300 grammes de CCl^3COOH. Rendement, 80 0/0 de l'acide.

On chauffe pendant huit heures à 90-100°, dans un appareil en platine avec réfrigérant ascendant de même métal, 150 grammes d'anhydride, 60 grammes de $SbFl^3$ et 50 grammes de Br. On a soin de recueillir les produits volatils par condensation. Après refroidissement, on distille les produits liquides dans un ballon de verre. Le produit bouillant au-dessous de 120° est purifié en ajoutant prudemment du mercure. On le sépare ensuite en trois fractions :

1° Vers 25-40°, $CCl^2Fl-COFl$ (Ébull. 31°, 15°°). Odeur suffocante, réagit sur l'eau avec une extrême violence en donnant HFl sans HCl; par l'alcool ou l'éther (Ébull. 130-140°) dont la vapeur attaque le verre au rouge;

2° Vers 70-75°, $CCl^2Fl-COCl$ (Ébull. 75°.) Produit à odeur irritante, réagit sur l'eau avec formation de HCl. Avec l'alcool donne C^2H^5Cl et un produit bouillant à 130°.

3° Vers 115°, CCl^3COCl.

Dans la suite de son travail, l'auteur a transformé le produit brut de la réaction primitive en éther éthylique et purifié cet éther par distillation fractionnée.

Cet éther traité par AzH^3 a donné une amide dont l'auteur a fait l'analyse complète. Cette amide fond à 126°,5 et bout à 215° Elle se dissout dans l'eau et cristallise de l'alcool en tables prismatiques d'aspect gras, du $CHCl^3$ en lamelles nacrées, attaque le verre au rouge.

Pour préparer l'acide, on saponifie par la quantité calculée d'alcali, on évapore dans le vide, on dissout dans l'alcool et on décompose (de préférence le sel sodique) par la quantité calculée d'acide sulfurique pour obtenir le sulfate acide. On distille de 155-170°. L'acide pur bout à 162°,5, il fond vers —20°.

L'auteur a préparé directement son chlorure acide, il en a fait aussi différents sels. Le sel d'argent, soluble dans le benzène, a présenté par la méthode ébullioscopique une molécule simple, par la méthode cryoscopique une molécule double, ce qui amène l'auteur à des considérations pour lesquelles nous renvoyons au mémoire original.

Enfin l'auteur a déterminé, par la méthode d'Ostwald, l'acidité de l'acide dichlorofluoracétique.

L'acidité de l'acide chlorhydrique étant 100, celle de l'acide nouveau est 96,6 ; il est donc plus fort que l'acide nitrique (92), beaucoup plus fort que CCl^3COOH(68). Cette énergie considérable explique, d'après l'auteur, la différence qui existe entre son fluorure acide, qui attaque l'eau avec violence, et le fluorure d'acétyle de M. Meslans qui n'a qu'une action faible sur elle. La détermination de la conductibilité électrique de $CCl^2Fl.COOH$ conduit au même résultat et confirme sa grande énergie. M. DELACRE.

Recherches sur les dérivés monocarbonés *(suite)*; **L. HENRY** (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique,* 3e série, t. **29**, p. 223-245). — Après une revendication de priorité très fondée au sujet de la note publiée par M. C. Farre dans les *Comptes rendus* (t. **109**, p. 284), l'auteur étudie l'action du méthanal sur le (1)-chloréthanol. Le mélange équimoléculaire, avec léger excès d'aldéhyde, est refroidi dans un mélange de sulfate sodique et d'acide chlorhydrique et saturé de gaz chlorhydrique. On distille la couche inférieure qui se sépare ; on en retire trois produits dont la formation est représentée par les équations suivantes :

$$\text{I} \quad H^2CO + HCl = H^2C{<}^{OH}_{Cl},$$

$$\text{II} \quad \begin{cases} H^2CO + HO.H^2C\text{-}CH^2Cl = H^2C{<}^{OH^2C.CH^2Cl}_{OH}, \\ H^2C{<}^{OH^2C.CH^2Cl}_{OH} + HCl = H^2O + H^2C{<}^{OH^2C\text{-}CH^2Cl}_{Cl}, \end{cases}$$

$$\text{III} \quad H^2C{<}^{OH^2C.CH^2Cl}_{Cl} + OH.CH^2.CH^2Cl = HCl + CH^2{<}^{OH^2C.CH^2Cl}_{OH^2C\text{-}CH^2Cl}.$$

En étudiant $CH^2Cl\text{-}O.CH^2.CH^2Cl$, le chlorométhyle-oxy-(1)-

chloréthyle, l'auteur a surtout en vue de faire ressortir la différence d'aptitude réactionnelle des deux atomes de chlore. Un seul, voisin de l'oxygène, réagit sur (OH).

C'est un liquide qui bout à 153-154° ; densité à 12°, 1,2662. Il se dissout dans l'eau en donnant CH^2O et $CH^2Cl.CH^2OH$; le produit $H^2C(OH)\text{-}O\text{-}CH^2.CH^2Cl$ ne paraît pas pouvoir exister.

Les alcools agissent de même, mais donnent des acétates stables ; avec le chloréthanol, on obtient $H^2C(OCH^2.CH^2Cl)^2$. Liquide insoluble dans l'eau (ébull. 218-219) ; densité 1,2406 à 10°,5). Stable vis-à-vis de l'eau et des alcools.

D'une manière analogue, en saturant de HCl un mélange de CH^2O et de $CH^2Cl.CH^2.CH^2OH$, puis soumettant le produit brut à une nouvelle action du même alcool chloré, l'auteur a préparé $CH^2(OCH^2.CH^2.CH^2Cl)$. Liquide (ébull. 255-258° ; densité 1,1631 à 3°,3) ; sa densité de vapeur montre que celle-ci est dissociée.

Ces produits sont l'objet, de la part de l'auteur, d'une série de considérations sur les densités à l'état liquide et les points d'ébullition. Ces dernières confirment les propositions qu'il a formulées antérieurement (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. **15**, p. 273), à savoir :

1° La coexistence de l'oxygène et du chlore dans la même région d'un composé carboné constitue pour celui-ci une cause puissante de volatilité.

2° L'intensité de cette influence volatilisante dépend, toutes choses égales d'ailleurs :

(*a*) Du degré de rapprochement des éléments ;

(*b*) Du nombre des atomes présents de chacun d'eux.

3° En ce qui concerne le degré de rapprochement :

(*a*) Cette influence ne s'exerce que dans un étroit voisinage ;

(*b*) Qu'elle est à son maximum alors que les éléments sont fixés sur le même atome de carbone, condition dans laquelle elle peut aller jusqu'à renverser l'ordre normal de volatilité que l'on constate entre un composé hydrogéné et son dérivé de substitution ;

(*c*) Qu'elle s'exerce encore, mais dans une mesure plus faible, alors que les éléments sont fixés sur des atomes de carbone différents, mais directement unis ;

(*d*) Qu'elle disparaît totalement ou à peu près par l'interposition entre ceux-ci d'un autre atome de carbone dans le système général CO-C-CCl.

M. DELACRE.

Contribution à l'étude des acides bibasiques substitués. Anhydride chlorobromomaléique ; A. VANDEVELDE (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. **29**, p. 609-622). — L'auteur prépare le chlorure de chlorofumaryle en substituant à PCl^5 le PCl^3, plus un courant de chlore, procédé utilisé industriellement par M. Fahlberg pour la préparation de la saccharine. La bromuration de ce produit se fait par 1 molécule de Br en présence de Fe à reflux pendant quarante-huit heures à 80°. Le produit brut est, suivant l'auteur, sans action sur l'eau ; par distillation, il donne HBr, des éthylènes halogénés et l'anhydride chlorobromomaléique, fusible à 113° (ébull. 203°), que l'auteur purifie par sublimation. Il est soluble dans les dissolvants organiques ordinaires, se dissout lentement dans l'eau en donnant un acide qui n'a pu être purifié. D'après l'auteur, la constitution de son produit est prouvée par l'hydrogénation au moyen de l'amalgame qui donne de l'acide succinique. Il prépare différents sels, l'éther éthylique (ébull. 254°) et le dérivé phénylhydrazinique, fusible à 245°. M. DELACRE.

Sur une nouvelle classe d'éthers ; le lactate de méthylène (note préliminaire) ; **L. HENRY** (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. **29**, p. 219). — En chauffant pendant quelques heures au bain-marie, à reflux, des quantités équimoléculaires d'acide lactique et de méthanal polymérisé, l'auteur a obtenu le monolactate méthylénique

$$CH^3\text{-}CH.O\text{-}CO.O \diagdown\!\diagup CH^2$$

Rendement de un tiers.

Liquide incolore, mobile (ébull. 153-154° sous 754mm ; densité 1,1974 à 2°,5), par refroidissement au moyen de neige carbonique et d'éther il donne des cristaux qui paraissent fondre vers 28°. Il est décomposé par l'eau à chaud. Le brome s'y dissout sans réaction sensible, tandis que

$$CH^3\text{-}CH.O\text{-}CH^2.O \diagdown\!\diagup CH^2$$

(ébull. 90°) s'y combine vivement, voire même avec explosion.

L'ammoniaque, réagissant sur le lactate méthylénique, donne la lactamide et l'hexaméthylèneamine. Les alcoyl-amines renfermant encore de l'hydrogène ammoniacal réagissent également.

L'auteur signale, pour finir, les deux composés suivants :

$$CH^2(OH)\text{-}CHO.CH^2O \diagdown\!\diagup CH^2 \quad \text{(Ébull. 197°)},$$

$$CH^2Cl.CHO.CH^2O \diagdown\!\diagup CH^2 \quad \text{(Ébull. 150°)}.$$

M. DELACRE.

Chaleur de formation de l'acétylure de sodium; de FORCRAND (*C. R.*, t. **120**, p. 1215). — La préparation de l'acétylure de sodium C^2Na^2 est relativement facile aujourd'hui, car on peut disposer de grandes quantités d'acétylène, la décomposition par l'eau du carbure de calcium commercial donnant immédiatement ce gaz dans un état de pureté suffisant.

Dans chaque expérience, on employait de 1gr,5 à 2 grammes de sodium placé dans de petites nacelles en fer, au milieu d'un tube de verre chauffé au rouge sombre et traversé par un courant lent d'acétylène sec. Ce gaz était produit un moment avant, en introduisant 12 à 15 grammes de carbure de calcium dans un grand flacon de 5 litres, disposé comme un gazomètre et contenant de l'eau salée, laquelle ne dissout pas l'acétylène.

Le produit obtenu contient du charbon qui forme avec l'acétylure un mélange dur, d'un beau noir brillant. Dans un cas, on a eu : C^2Na^2, 62,13 0/0 ; charbon mélangé, 37,87 0/0.

Ce produit est très altérable à l'air et tombe rapidement en déliquescence. Il est aussi très oxydable ; lorsqu'on veut le détacher avec un corps dur des nacelles de fer, il produit à l'air de brillantes étincelles et s'enflamme.

On doit donc opérer constamment dans le gaz d'éclairage sec.

La dissolution dans l'eau pure, d'abord assez rapide, se ralentit bientôt, sans doute à cause du carbone mélangé. On la rend plus facile en opérant avec de l'eau acidulée.

On a obtenu ainsi à 20° :

C^2Na^2 sol. + SO^4H^2 diss. = C^2H^2 gaz + SO^4Na^2 diss....... $+69^{cal},51$

et en retranchant $+15,87 \times 2$, pour tenir compte de la neutralisation par l'acide, on trouve :

C^2Na^2 sol. + Aq = C^2H^2 gaz + 2NaOH diss............... $+37^{cal},77$

ce qui donne

C^2 diamant + Na^2 sol. = C^2Na^2 sol......................... $-9^{cal},76$
C^2 amorphe + Na^2 sol. = C^2Na^2 sol......................... $-2,96$

On a pour l'acétylure de calcium, — 7,25 et — 0,45. Les nombres correspondants sont voisins ; on voit cependant que les réactions sont encore plus endothermiques avec le sodium ; d'ailleurs, M. Moissan a constaté que le sodium n'agissait pas sur le carbure de calcium, mais toutes ces réactions deviennent possibles à la température du four électrique, à cause de la volatilisation du carbone.

Ces résultats permettent encore de calculer les réactions de substitution suivantes :

	cal
C^2H^2 gaz + Ca sol. = H^2 gaz + C^2Ca sol....................	+50,85
C^2H^2 gaz + Na^2 sol. = H^2 gaz + C^2Na^2 sol..................	+48,39
$^1/_2C^2H^2$ gaz + Na sol. = H gaz + CNa sol..................	+24,20

Ce dernier résultat peut donner une idée de la valeur thermique de la fonction carbure d'hydrogène.

Il faut seulement introduire ici, pour rendre les comparaisons possibles, la correction de la chaleur de volatilisation de l'acétylène solide. Elle est évidemment très incertaine; cependant, en prenant pour C^2H^2 le tiers de la chaleur de volatilisation du benzène solide, soit $\frac{9,3}{3}$ ou 3,1, et, par suite, pour CH 1,55, on voit que la valeur de cette correction est faible et elle ne peut apporter une erreur considérable. On trouve ainsi :

CH sol. + Na sol. = H gaz + CNa sol.................. $+22^{cal},65$

Rappelons que les valeurs thermiques des alcools primaires, secondaires et tertiaires sont : $+31^{cal},87$, $+20^{cal},75$, $+27^{cal},89$; celles des phénols et des acides, à peine +39 et +50 calories.

Si, comme on pouvait le prévoir, les carbures d'hydrogène ont une acidité plus faible que les alcools même tertiaires, il est curieux de constater que la différence avec les alcools tertiaires ($+5^{cal},24$) est relativement petite, à peine supérieure à celle qui sépare ces alcools des alcools primaires ($+3^{cal},98$), et bien inférieure à celle qu'on observe entre les alcools primaires et les phénols ($+7^{cal}$), et surtout entre les phénols et les acides. P. ADAM.

Propriétés physiques de l'acétylène (éthine); hydrate d'acétylène; P. VILLARD (*C. R.*, t. **120**, p. 1262). — *Propriétés physiques de l'acétylène.* — L'acétylène, comme l'acide carbonique, se solidifie par évaporation à l'air libre ; autrement dit, il est solide à sa température d'ébullition (— 85°) sous la pression ordinaire ; son point de fusion est — 81°.

Voici le tableau des forces élastiques maxima :

Températures.	Pressions.
o	atm
— 90 (acétylène solide)......................	0,69
— 85	1,00
— 81 (point de fusion)......................	1,25
— 70 (acétylène liquide)......................	2,22

Températures.	Pressions.
o	atm
— 60	3,55
— 50	5,3
— 40	7,7
— 23,8	13,2
0	26,05
+ 5,8	30,3
+ 11,5	34,8
+ 15	37,9
+ 20,2	42,8

Les cristaux d'acétylène solide, comme aussi ceux d'acide carbonique, paraissent absolument sans action sur la lumière polarisée, même avec l'addition d'un quartz teinte sensible.

Le coefficient de solubilité du gaz dans l'eau à 0°, sous une pression de $4^{atm},6$, a été trouvé égal à 1.6.

Hydrate d'acétylène. — Ce composé, déjà signalé par M. Cailletet en 1878, se forme dans les mêmes conditions que celui de protoxyde d'azote ou d'acide carbonique ; il est, comme eux, plus dense que l'eau, et les cristaux sont de même sans action sur la lumière polarisée.

Tensions de dissociation.

Températures.	Pressions.
o	atm
0	5,75
+ 4,6	9,4
+ 7,0	12,0
+ 9,6	16,4
+ 15,0	33,0

A + 16°, la tension de l'hydrate est égale à celle du gaz liquéfié humide.

L'acétylène ne se combine pas avec la glace, et son hydrate ne se décompose pas sensiblement sous la pression ordinaire au-dessous de — 0°,5, température de fusion de l'eau saturée de gaz sous pression. Une tension de dissociation serait facile à constater vers — 1°, elle atteindrait environ 5 atmosphères.

La composition de cet hydrate est représentée par la formule $C^2H^2.6H^2O$.

La chaleur de combinaison a été mesurée au calorimètre Bunsen. 1 gramme d'eau se transformant en hydrate dégage $0^{cal},143$, soit $15^{cal},4$ pour 1 molécule. Ce nombre se rapproche de ceux obtenus avec le protoxyde d'azote et l'acide carbonique. P. ADAM.

Formation synthétique d'alcools nitrés ; Louis HENRY (*C. R.*, t. **120**, p. 1265, et t. **121**, p. 210). — I. Le nitrométhane, comme l'acide cyanhydrique, a un atome d'hydrogène remplaçable par les métaux. Il était intéressant de rechercher s'il jouirait du même pouvoir additionnel et pourrait aussi se fixer sur les aldéhydes et les cétones pour former des alcools nitrés :

CH^2-AzO^2 | CH^2OH ,	CH^2-AzO^2 | CH-OH , |	ou	CH^2-AzO^2 | -C-OH . |
Primaire.	Secondaire.		Tertiaire.

L'expérience a confirmé ces prévisions quant aux aldéhydes. Le nitro-méthane et l'éthanal se dissolvent l'un dans l'autre sans manifester aucun indice de réaction. Ni le temps ni la chaleur ne modifient cette inertie apparente ; mais l'introduction dans la masse liquide d'un petit fragment de potasse caustique y détermine, presque instantanément, une réaction violente ; le liquide s'échauffe vivement et entre en ébullition.

L'action du carbonate bipotassique est moins rapide et moins intense, et il vaut mieux employer ce réactif.

La préparation de l'alcool nitro-isopropylique

$$CH^3\text{-}CH.OH\text{-}CH^2AzO^2$$

est ainsi très simple.

On fait un mélange équimoléculaire d'*éthanal* et de *nitro-méthane*. On en prélève des portions de 30 grammes à 100 grammes auxquelles on ajoute environ leur volume d'eau. On y introduit quelques fragments de carbonate bipotassique. La réaction ne tarde pas à s'établir et la masse, que l'on agite, à s'échauffer ; le thermomètre s'élève jusque vers 70°. Le liquide aldéhydique, qui d'abord surnage, entre en dissolution dès que la température atteint environ 40°. La liqueur, refroidie, est devenue quelque peu épaisse, tout en restant incolore. On extrait le produit dissous par l'éther et, après expulsion de celui-ci, on rectifie sous pression réduite. L'*alcool isopropylique mono-nitré* CH^3-CH(OH)-$CH^2(AzO^2)$ ainsi obtenu est le produit de l'addition intégrale du *nitro-méthane* H^3C-AzO^2 à l'*éthanal* H^3C-CHO. C'est un liquide incolore, limpide, quelque peu épais, faiblement odorant, d'une saveur intense, *sui generis*, à la fois amère et alliacée, nauséabonde. Sa densité à 18° est égale à 1,1910. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone, etc. Refroidi vers — 60°, dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il se prend d'abord en une masse amorphe

transparente qui, plus tard, devient cristalline en subissant un retrait considérable. Son point de fusion paraît être situé vers — 20°. Il bout, sans se décomposer, sous la pression de 30 millimètres, à 112°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,58. La densité calculée est 3,62.

Ce corps présente les propriétés des *alcools* et des *dérivés nitrés*. Le carbonate bipotassique le sépare de la solution aqueuse sous forme d'huile surnageante. Le chlorure d'acétyle le transforme, avec dégagement de gaz chlorhydrique, en son *acétate* $H^3C\text{-}CH(C^2H^3O^2)\text{-}CH^2(AzO^2)$, liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une densité 1,1670 à 15°, bouillant à peu près à la même température que l'alcool lui-même. Avec le pentachlorure de phosphore, à la suite d'une réaction violente, on obtient le *chlorure d'isopropyle nitré* $H^3C\text{-}CHCl\text{-}CH^2(AzO^2)$, liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une densité de 1,2361 à 15°, bouillant à 172° sous la pression ordinaire ; densité de vapeur trouvée 4,23, calculée 4,26.

L'alcool nitro-isopropylique brûle vivement, comme le nitro-méthane, avec une flamme jaune verdâtre. Son dérivé *nitrolique* $H^3C\text{-}CH(OH)\text{-}C\begin{smallmatrix}\diagup AzO^2\\ \diagdown Az(OH)\end{smallmatrix}$, saturé par la potasse caustique, donne la belle coloration rouge, caractéristique, selon M. V. Meyer, des dérivés nitrés primaires $H^2C\text{-}AzO^2$.
|

Le nitro-méthane, qui est inerte sur le poly-oxy-méthylène $(H^2CO)^n$ aussi bien que sur la paraldéhyde, réagit sur le *méthanal* en solution aqueuse plus vivement encore que sur l'*éthanal*.

Avec le *propanal* $H^3C\text{-}CH^2\text{-}CHO$, en présence de l'eau, la réaction du nitro-méthane est plus calme et moins violente. L'alcool *nitro-butylique secondaire* $H^3C\text{-}CH^2\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2(AzO^2)$ qui en résulte est en tous points analogue à l'alcool nitro-isopropylique.

Si l'on passe à l'étage C^4, on constate que la fixation du nitro-méthane sur l'*aldéhyde isobutylique* $\begin{smallmatrix}CH^3\\ CH^3\end{smallmatrix}\!>\!CH\text{-}C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$ s'accomplit moins aisément encore et nécessite l'intervention de la potasse caustique elle-même.

On voit ici, une fois encore, l'intensité du caractère *aldéhyde* s'affaiblir à mesure que s'élève le poids moléculaire, c'est-à-dire que le groupement -CHO représente une fraction moins considérable du poids total de la molécule.

Le *propanone* $H^3C\text{-}CO\text{-}CH^3$ dissout le nitro-méthane ; mais les deux corps ne semblent pas se combiner, même sous l'action de la potasse caustique.

on tient compte des relations de composition qui existent entre

$$H^2CO, \qquad H^3C\text{-}C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix}, \qquad \begin{matrix}H^3C\diagdown\\ H^3C\diagup\end{matrix}CO,$$

t de leur différence d'aptitude réactionnelle sur le nitro-méthane, on est autorisé à croire que, pour la fixation du nitro-méthane sur un composé renfermant CO, il faut que ce groupe soit rattaché à un atome d'hydrogène.

Tous les carbures nitrés, homologues du nitro-méthane, renfermant encore de l'hydrogène fixé sur l'atome de carbone en même temps que le radical AzO^2, possèdent le caractère acide comme le nitro-méthane.

Le même pouvoir additionnel doit persister dans les alcools nitrés eux-mêmes, s'ils renferment les systèmes $CH^2\text{-}AzO^2$ ou $CH\text{-}AzO^2$ encore hydrogénés. Ainsi l'alcool nitro-isopropylique se combine aisément au méthanal et à l'éthanal. Ainsi, tandis que l'acide cyanhydrique a un pouvoir additionnel égal à *un* vis-à-vis des aldéhydes, celui du nitro-méthane est égal à *trois*. C'est ce qui explique que, dans la réaction du nitro-méthane sur une aldéhyde, le rendement ne soit pas intégral ; il se fait simultanément des dérivés polysubstitués. C'est le cas de l'ammoniaque réagissant sur un éther haloïde.

II. Une étude plus détaillée de l'action du méthanal sur les carbures nitrés a donné les résultats suivants :

A. *Nitro-méthane* $H^3C\text{-}AzO^2$. — Le cas le plus simple est celui de la réaction de 3 molécules de méthanal sur 1 seule de nitro-méthane.

Les deux liquides se dissolvent l'un dans l'autre. L'introduction de quelques petits fragments de carbonate bipotassique détermine une réaction instantanée et très vive ; la masse s'échauffe rapidement et, à la fin, entre en ébullition. Il est bon de refroidir.

Le liquide refroidi est devenu plus ou moins épais, tout en restant incolore.

Abandonné, dans le vide, sur l'acide sulfurique, il se prend après quelques jours en une masse cristalline, qui n'est autre chose que le *nitro-butane tertiaire trihydroxylé* $(AzO^2)C\text{-}(CH^2\text{-}OH)^3$.

$$H^3C\text{-}AzO^2 + 3CH^2O = (AzO^2)C\text{-}(CH^2\text{-}OH)^3.$$

Le rendement est intégral.

La glycérine *nitro-isobutylique triprimaire* $(AzO^2)C\text{-}(CH^2\text{-}OH)^3$

ainsi formée constitue un beau corps solide blanc, cristallisant en aiguilles ou en grands prismes et doué, comme la généralité des dérivés renfermant un atome de carbone $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$, sans hydrogène, d'une grande aptitude à prendre l'état cristallin.

Ce corps se dissout aisément dans l'eau, l'alcool méthylique, éthylique, etc., l'acétone; il est moins soluble dans l'éther. Sa saveur est fraîche, légèrement amère. Il fond à 158-159° en tube étroit. Il n'est pas volatilisable.

Dans aucun cas, on n'a pu obtenir à l'état de pureté les dérivés $CH^2OH\text{-}CH^2AzO^2$ et $CHAzO^2\!<\!\begin{smallmatrix}CH^2OH\\CH^2OH\end{smallmatrix}$, résultant de la réaction de *une* ou de *deux* molécules de méthanal sur le nitro-méthane.

B. *Nitro-éthane* $CH^3\text{-}CH^2AzO^2$. — Si on fait réagir 2 molécules de méthanal sur 1 seule de nitro-éthane, on obtient des cristaux d'une parfaite blancheur de *nitro-butane bihydroxylé biprimaire* ou *glycol isobutylique nitré* $AzO^2\text{-}C\!<\!\begin{smallmatrix}(CH^2OH)^2\\CH^3\end{smallmatrix}$.

Le rendement est intégral.

Ce corps est aisément soluble dans l'eau, les alcools méthylique, éthylique, etc., l'acétone; il est relativement peu soluble dans l'éther. Sa saveur est fraîche et légèrement amère. Il fond en tube étroit à 139-140°.

C. *Nitro-propane secondaire* $(AzO^2)HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}$. — Ce corps ne peut réagir sur le méthanal qu'une seule fois. On prend de ces composés des quantités équimoléculaires. La réaction est moins vive que celle du nitro-éthane et surtout que celle du nitro-méthane. On obtient l'*alcool isobutylique nitré* $CAzO^2\!<\!\begin{smallmatrix}(CH^3)^2\\CH^2OH\end{smallmatrix}$.

Cristallisé dans l'éther ou dans l'alcool méthyliqne, ce corps constitue des aiguilles ou des lamelles d'une parfaite blancheur, fusibles à 82° en tube étroit. Sa saveur est fraîche et légèrement amère. Il est aisément soluble dans les alcools méthylique et éthylique, dans l'acétone, etc. Il est moins soluble dans l'eau, mais plus soluble dans l'éther que les précédents.

On voit que la capacité réactionnelle, vis-à-vis du méthanal, du *nitro-méthane*, du *nitro-éthane* et du *nitro-isopropane*, correspond au nombre d'atomes d'hydrogène renfermés dans le système carbonitré $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-(AzO^2)$.

Le nitro-butane $CAzO^2(CH^3)^3$ ne réagirait certainement pas.

Les trois composés nitro-alcooliques décrits dans ce travail constituent la série d'*hydroxylation* complète du nitro-butane tertiaire

$$(AzO^2)C\text{-}(CH^3)^3,$$
$$(AzO^2)C{<}{CH^2(OH) \atop (CH^3)^2},$$
$$(AzO^2)C{<}{[CH^2(OH)]^2 \atop CH^3},$$
$$(AzO^2)C\text{-}[CH^2(OH)]^3.$$

Ces trois corps ont la même saveur fraîche et amère, propriété qui tient évidemment au système $(AzO^2)C{<}CH^2\text{-}OH$. Tous les trois sont solubles dans l'eau, et leur solubilité va en augmentant avec leur richesse en hydroxyle -OH. On remarquera enfin la régularité qui se constate dans leur fusibilité relative, laquelle diminue à partir du nitro-butane tertiaire à mesure que l'hydroxylation est plus complète.

	Fusion.	
$(AzO^2)C\text{-}(CH^3)^3$	24	
		$+58°$
$(AzO^2)C{<}{CH^2.OH \atop (CH^3)^2}$	82	
		$+58°$
$(AzO^2)C{<}{(CH^2\text{-}OH)^2 \atop CH^3}$	140	
		$+18°$
$(AzO^2)C\text{-}(CH^2\text{-}OH)^3$	158	

La propriété du méthanal de se condenser avec les paraffines nitrées, renfermant le système $H\overset{|}{\underset{|}{C}}(AzO^2)$, ne semble être qu'un cas particulier d'une réaction générale. Les aldéhydes s'ajoutent aisément aux corps renfermant le système $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$, où l'hydrogène possède le caractère acide, tels que le cyanacétate d'éthyle, le malonate d'éthyle, l'acétylacétate d'éthyle, le malonitrile, etc. P. ADAM.

Sur l'intensité du caractère aldéhyde dans la série des aldéhydes aliphatiques $C^nH^{2n+1}\text{-}C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$; **L. HENRY** (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3e série, t. **29**, p. 489-495). — La fonction $C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$ est d'autant plus marquée que ce chaînon est uni à une masse plus forte. L'énergie de ce caractère se manifeste dans l'aptitude à la polymérisation, l'énergie de l'action sur les amines et l'aptitude à la polymérisation des imines aldéhydiques ainsi obtenues. L'imine méthylénique (ébull. 166) est totalement poly-

mérisée, la polymérisation est presque nulle dans l'œnanthol. Cette aptitude dépend également du radical C^nH^{2n+1} de l'amine. La comparaison des imines aldéhydiques $C^nH^{2n}=Az-C^nH^{2n+1}$ avec $C^nH^{2n+1}-AzH-C^nH^{2n+1}$ permet d'établir les propositions générales suivantes :

1° Le point d'ébullition des imines aldéhydiques monosubstituées est fort voisin et en général un peu plus bas que celui de l'amine bialcoolique correspondante ;

2° L'élimination d'une molécule d'hydrogène dans le système $H^2C-Az<^{H}_{C}-$ déterminant une soudure double entre le carbone et l'azote, n'affecte que faiblement la volatilité du composé ;

3° Dans les diverses combinaisons du genre imine, à composition équivalente de la formule générale $C^nH^{2n}=Az-C^nH^{2n+1}$, la volatilité est la même ou tout au moins ne diffère que fort peu ; quel que soit le système aux dépens duquel se fait l'élimination de H^2, la volatilité n'en est pas autrement affectée. M. DELACRE.

Sur le chlorure de phtalyle et le phtalide; Paul RIVALS (*C. R.*, t. **120**, p. 1218. — La chaleur de combustion du chlorure de phtalyle est de + 804 calories, d'où on déduit pour la chaleur de formation + 97^cal^,8.

La chaleur dégagée dans la décomposition par l'eau est de + 2 calories, nombre très différent de ceux du chlorure de benzoyle et du chlorure de tolyle.

Tandis que les chaleurs de formation, à partir des éléments du benzène solide, de l'acide benzoïque solide, de l'acide orthophtalique solide, croissent régulièrement, la même régularité ne s'observe plus pour le benzène liquide, le chlorure de benzoyle liquide et le chlorure de phtalyle liquide.

Ainsi on a pour les chaleurs de formation :

	cal
Benzène solide	— 1,8
Acide benzoïque solide	+ 94,2 = — 1,8 + 96
Acide phtalique solide	+ 189,8 = — 1,8 + 95,8 × 2
Benzène liquide	— 4,1
Chlorure de benzoyle	+ 53,9 = — 4,1 + 58
Chlorure de phtalyle	+ 97,8 = — 4,1 + 51,9 × 2

Il semble donc que, par ses caractères thermochimiques comme par ses propriétés chimiques, le chlorure de phtalyle n'est pas un

chlorure d'acide bibasique, mais un isomère dissymétrique du chlorure de phtalyle symétrique.

Se basant également sur d'autres expériences qu'il ne rapporte pas, l'auteur est porté à croire que le chlorure de phtalyle n'est peut-être, comme le chlorure de succinyle, qu'un mélange difficile à dédoubler du chlorure symétrique et de son isomère.

Phtalide. — On a trouvé pour chaleur de combustion + 884 calories, d'où on déduit la chaleur de formation à partir des éléments du phtalide solide $+ 77^{cal},25$.

On peut alors former le tableau suivant :

Chaleur de formation du benzène liquide......	$+ 4^{cal},1$	
— — de l'aldéhyde benzylique.	$+25,6$	$= - 4,1 + 29,7$
— — du phtalide (sol.)	$+77,25$	$= -25,6 + 51,65$

On ne retrouve plus la régularité observée pour les chaleurs de formation des acides benzoïque et phtalique, ce qui confirme l'opinion que le phtalide n'est qu'un isomère de la véritable aldéhyde phtalique.

Si, d'autre part, on compare les chaleurs de formation du phtalide et du chlorure de phtalyle, on a pour la réaction de substitution :

$C^8H^6O^2$ sol. $+ 2Cl^2 = C^8H^4O^2Cl^2$ liq. $+ 2HCl$ gaz dég.. $+64^{cal},6 = 32^{cal},3 \times 2$

quantité de chaleur comparable à celles que dégage la substitution du chlore à l'hydrogène dans les composés de la série grasse.

P. ADAM.

Sur la cinchonicine cristallisée ; Ferdinand ROQUES (*C. R.*, t. **120**, p. 1170). — La cinchonicine, découverte en 1853 par M. Pasteur, a toujours été décrite comme vitreuse.

On peut cependant l'obtenir cristallisée.

On fond d'abord le sulfate neutre à 130°, puis on purifie la base à l'état d'oxalate par cristallisation dans l'eau. La solution incolore d'oxalate donne la base libre par traitement à la potasse et épuisement à l'éther. On sèche l'éther par la potasse fondue et on concentre la solution éthérée dans un courant d'hydrogène sec, au bain-marie à 45°. Le produit sirupeux obtenu, refroidi rapidement avec du chlorure de méthyle, puis abandonné, se convertit en quelques heures en un magma de cristaux incolores.

Les premiers cristaux ainsi obtenus, il est préférable, dans une préparation, de ne pas pousser aussi loin la concentration dans le courant d'hydrogène et de l'arrêter quand la solution éhérée con-

tient 9 0/0 environ de base ; transvasant alors la solution dans un ballon plus petit, on poursuit l'évaporation dans le vide, dans un bain d'eau à la température de 25 à 30° environ. Quand les bulles de vapeur commencent à devenir moins fréquentes et que le liquide prend un aspect sirupeux, on sort le ballon de l'eau ; l'évaporation se continuant, le produit se refroidit et le vase ne tarde pas à être entouré de givre ; on laisse alors rentrer l'air, on ajoute quelques cristaux déjà obtenus, on bouche avec soin, et l'on abandonne dans un endroit frais ; la cristallisation commence presque aussitôt et est terminée environ douze heures après. Le liquide décanté fournit un second dépôt après concentration.

Les cristaux, lavés avec un peu d'éther anhydre, sont placés dans l'exsiccateur entre des papiers ; débarrassés jusqu'à poids constant des dernières traces d'éther, l'analyse leur attribue la formule $C^{19}H^{22}Az^{2}O$.

Ils sont anhydres et d'un jaune ambré très pâle. Ils constituent des prismes atteignant souvent plus de 10 millimètres de longueur sur 3 millimètres de large, mais présentant des faces courbes qui leur donnent dans certaines directions une apparence lenticulaire ; néanmoins M. Wyrouboff, dans un examen préalable portant sur des cristaux déjà altérés, a observé leurs propriétés optiques, qui indiquent une forme triclinique. Ces cristaux s'altèrent, en effet, avec une très grande rapidité ; exposés à l'air, ils ne tardent pas à prendre un aspect huileux à la surface ; peu à peu, ils augmentent de poids, vraisemblablement en absorbant l'humidité de l'air, et se changent en une masse sirupeuse. Quand on cherche à les pulvériser dans l'air, ils adhèrent bientôt au mortier et ne tardent pas à se changer en une pâte résineuse ; après cette altération, ils ne reprennent plus l'état cristallin dans l'exsiccateur. Le point de fusion est à 49-50° ; l'huile incolore provenant de la fusion ne recristallise pas par refroidissement. La cinchonicine cristallisée est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire, mesuré sur des dissolutions à 1 0/0, est : $\alpha_D = +48°25$ dans l'alcool absolu, et $\alpha_D = +28°,72$ dans l'eau avec 2HCl. Soluble dans le benzène, le toluène, l'acétone, le chloroforme, l'alcool aqueux ou absolu, on n'a pas encore pu la faire recristalliser dans ces liquides ; l'éther humide en dissout environ 6 0/0 et le produit s'altère lentement ; l'éther sec en dissout beaucoup plus. Projetés dans l'eau, les cristaux se transforment en une huile qui surnage et un peu de base se dissout ; la liqueur légèrement alcaline précipite abondamment par addition de quelques gouttes d'acide picrique ; le précipité jaune clair, soluble à chaud, se dépose à nouveau par refroidissement ; solubles dans le chlor-

hydrate d'ammoniaque en solution aqueuse, ils en déplacent à chaud l'ammoniaque. Traités par l'acide oxalique, ils régénèrent bien l'oxalate de cinchonicine.

Le *chlorozincate de cinchonicine* $C^{19}H^{22}Az^2O.2HCl.ZnCl^2+2H^2O$ s'obtient aisément en dissolvant à chaud 6 grammes de base cristallisée dans une solution chlorhydrique de 3gr,5 de chlorure de zinc. La liqueur abandonne des cristaux aciculaires, transparents, incolores.

Le *chlorocadmiate de cinchonicine* $C^{19}H^{22}Az^2O.2HCl.CdCl^2$ est aussi très aisé à préparer avec 10 parties de base pour 7 parties de chlorure de cadmium, comme le sel précédent. Il cristallise dans l'eau en aiguilles prismatiques : les cristaux sont hydratés ; les chiffres trouvés pour l'eau de cristallisation sont compris entre 2 molécules à 2,5 molécules d'eau.

Le *chlorométhylate de cinchonicine* $C^{19}H^{22}Az^2O.CH^3Cl$ se dépose en petites aiguilles incolores, anhydres, lorsqu'on ajoute du chlorure de méthyle à une solution éthérée anhydre de cinchonicine. Il ne s'altère pas à l'étuve à 110° et n'y change pas de poids ; il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, et dans l'alcool. Il fond à 159° (corr.). Il donne, avec le chlorure de zinc, un sel parfaitement cristallisé.

L'*iodométhylate de cinchonicine* $C^{19}H^{22}Az^2O.CH^3I$ est plus altérable. En ajoutant de l'iodure de méthyle à une solution de cinchonicine dans l'éther sec, on obtient un précipité blanc dont la formation est favorisée par l'addition d'une goutte d'eau. Le précipité est séparé de suite et séché dans le vide sec. L'eau-mère en abandonnera de nouveau. Si la poudre blanche est reprise par l'eau tiède, la solution donne, par refroidissement, des cristaux altérables, jaunes et anhydres.

Le *bromo-éthylate de cinchonicine* $C^{19}H^{22}Az^2O.C^2H^5Br$ se prépare comme le chloro-méthylate ; ses cristaux ont à peu près le même aspect que ceux de ce dernier. Son point de fusion est 153° (corr.).

L'*iodo-éthylate de cinchonicine* $C^{19}H^{22}Az^2O.C^2H^5I$ est plus altérable encore que l'iodo-méthylate : c'est une poudre fine, anhydre, jaune, altérable dans les liqueurs où on le produit, mais se conservant mieux quand il est séparé.

La décomposition de l'oxalate de cinchonicine par le chlorure ou le bromure de potassium donne de mauvais rendements en chlorhydrate ou bromhydrate. P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Le pain. Aliment minéralisateur (*Physiologie, Composition, Hygiène et thérapeutique*); par **MM. GALIPPE**, chef de laboratoire à la Faculté de médecine de Paris, vice-président de la Société de biologie, et **BARRÉ**, docteur en médecine de la Faculté de Paris, ingénieur agronome; avec une préface de M. Tarnier, professeur à l'École de médecine. — Deux volumes petit in-8° (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Librairie G. Masson, boulevard Saint-Germain, 120, à Paris. — Prix de chaque volume : broché 2 fr. 50; cartonné 3 francs.

MM. les Drs Galippe et Barré ont divisé leur ouvrage en deux volumes.

Dans le premier volume, ils se sont proposé de montrer le rôle joué par les phosphates dans la nature, envisageant ce rôle aussi bien chez les animaux que chez les végétaux. C'est la partie physiologique de ce travail. Après avoir mis en lumière tous les bénéfices que les êtres vivants retirent de l'absorption des phosphates, ils ont, dans une rapide esquisse, exposé le côté pathologique de la question et montré les inconvénients soit de la privation, soit de l'élimination exagérée des phosphates.

Abordant ensuite le vif de leur sujet, ils prouvent que les céréales, et en particulier le blé, constituent pour l'homme une source précieuse d'éléments minéraux et phosphorés. C'est à tort, suivant ces auteurs, que l'on prive le pain des substances phosphorées et des phosphates minéraux qu'il renferme et qui sont pour l'homme et les animaux des éléments directement assimilables d'énergie et d'entretien.

MM. les Drs Galippe et Barré démontrent, par de nombreuses analyses, le gaspillage inutile auquel on se livre pour obéir à un préjugé que rien ne justifie et qui consiste à préférer au pain naturel, renfermant tous les éléments du grain de blé, le pain riche de nos tables, ainsi appelé, sans doute, parce qu'il est le plus pauvre en éléments nutritifs et minéraux.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 183. — Action de l'oxyde nitrique sur quelques chlorures métalliques : chlorures de bismuth et d'aluminium; par M. V. THOMAS.

M. Besson a signalé (1), il y a quelques années, l'action de l'oxyde nitrique sur certains chlorures, entre autres les chlorures de bismuth et d'aluminium. J'ai entrepris l'étude de ces combinaisons nouvelles.

Chlorure de bismuth. — Si sur du chlorure de bismuth bien exempt de toute trace d'humidité on fait passer un courant d'oxyde nitrique parfaitement desséché et ne contenant pas de vapeurs nitreuses, on ne tarde pas à voir celui-ci prendre une coloration jaune en même temps qu'il augmente de poids. Mais ce procédé est trop pénible si l'on veut préparer des quantités notables de matière. Il est préférable de placer le chlorure de bismuth dans un flacon bien desséché qu'on remplit d'oxyde nitrique, comme je l'ai dit précédemment (2). Par une agitation convenable, l'absorption est très rapide. Toutefois, pour être bien sûr que cette absorption soit complète, j'ai laissé le chlorure de bismuth dans une atmosphère d'oxyde nitrique pendant plusieurs jours.

Le corps ainsi obtenu est une poudre d'un beau jaune, très homogène, très mobile, mais qui absorbe l'humidité avec une extrême énergie en laissant dégager des petites bulles gazeuses. L'eau la décompose avec dégagement de gaz et formation de sous-sels dus à la décomposition du chlorure de bismuth. Mais, à l'air sec, ce corps est inaltérable comme sont les composés de fer correspondants. Chauffé à l'air libre, il s'oxyde en grande partie. En tube scellé, il est fusible à température relativement peu élevée et sans subir de décomposition.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 1, p. 779; 1889.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 1, p. 229; 1895.

Le composé correspond à la formule $BiCl^3.AzO$ comme le montre l'analyse. (Le bismuth a été dosé à l'état d'oxyde)

	Trouvé.	Calculé.
Bi	60.34	60.02
Cl	31.03	30.78
Az	4.43	4.08
O (par diff.)	4.21	5.12
	100.00	100.00

Chlorure d'aluminium. — Le chlorure d'aluminium employé a été purifié par plusieurs sublimations ; il était parfaitement blanc et ne contenait pas trace de fer. Ainsi sublimé, il se trouve en général dans un état très grand de division qui facilite l'absorption de l'oxyde nitrique.

J'avais tout d'abord opéré dans un tube de verre à une température variant de 15 à 60° environ, comme avec le chlorure de bismuth. Au bout d'une heure à peine, le chlorure se colore faiblement en violet. La coloration s'accentue ensuite légèrement, en laissant passer le courant pendant plusieurs heures.

Si on opère dans un flacon bien desséché, cette même coloration se produit tout d'abord, mais après un certain temps, elle disparaît et le chlorure d'aluminium prend une teinte jaune pâle. Après avoir laissé les corps réagissants en contact pendant plusieurs jours et m'être assuré que l'absorption était bien terminée, l'analyse de la substance a donné les résultats d'analyse suivants qui conduisent à la formule $Al^2Cl^6.AzO$.

	Trouvé.	Calculé.
Al	18.01	18.18
Cl	71.27	71.71
Az	4.93	7.71
O (par diff.)	5.79	5.40
	100.00	100.00

Ce corps est peut-être plus hygrométrique encore que le précédent : il fume à l'air et perd de l'oxyde nitrique. Mis au contact de l'eau, une grande partie du chlorure d'aluminium se volatilise. Aussi, pour l'analyse, doit-on dissoudre le corps dans une dissolution de potasse assez concentrée qui retient le chlore. Toutefois il est indécomposable à l'air sec et fusible sans décomposition en tube scellé.

Quant à la coloration violette passagère qu'on observe, est-elle due à la formation d'un composé intermédiaire ? c'est un point que je me propose d'étudier.

N° 184. — Nouveau procédé volumétrique de dosage du nickel; par M. Françis LECŒUVRE.

A la suite d'essais, ayant pour objet le dosage du nickel dans les bains de nickelage, nous avons trouvé une méthode précise et rapide, donnant des résultats exacts, même en présence d'acides et de sels organiques; jusqu'ici les auteurs ne reconnaissent pas de procédé volumétrique exact pour le dosage du nickel, même en l'absence des matières organiques (L. L. de Koninck, *Chimie analytique minérale*, 1894, p. 428).

Ce nouveau procédé repose sur la précipitation immédiate du nickel par le cyanure de potassium dans une solution faiblement ammoniacale et sur sa dissolution dans un excès de réactif.

La solution de cyanure est à 10 0/0; chaque centimètre cube correspond à 22 ou 23 milligrammes environ de nickel. Son titre est établi exactement avec une solution de sulfate double de nickel et d'ammonium. Le sel du commerce renferme très approximativement 14.93 0/0 de nickel, ce qui est la teneur théorique.

On opère à la température ordinaire, en ajoutant à la liqueur neutralisée quelques centimètres cubes d'une solution de H^3Az à 5 0/0, pour obtenir une légère alcalinité; on laisse couler peu à peu le cyanure, en agitant continuellement le vase, jusqu'à ce qu'une goutte en excès transforme instantanément la liqueur trouble en une liqueur transparente et jaunâtre.

En employant avec les bains ordinaires de nickelage (10 gr. de Ni par litre) un volume de 100 centimètres cubes pour l'essai, on aura, en s'en tenant au 1/10 de centimètre cube, ce qui est très facile avec une liqueur de cyanure aussi concentrée, une approximation de 0 gr. 02 de nickel par litre. Si l'on emploie une burette de Schellbach ou un flotteur, on pourra encore augmenter l'approximation.

Il ne faut pas étendre les liqueurs à essayer, car la sensibilité du phénomène de la redissolution augmente avec la concentration.

Ce procédé offre, avec une très grande précision, une rapidité remarquable; on peut effectuer en quelques minutes plusieurs dosages de bains de nickel qui auraient nécessité un travail de plusieurs jours, par le procédé au sulfhydrate ammonique, le seul qui soit exact en présence des matières organiques.

Si l'on doit analyser des liqueurs renfermant moins de 0 gr. 1 de nickel par litre, on concentrera la liqueur par évaporation ou on

emploiera une liqueur de cyanure de potassium moins concentrée, pour conserver au procédé toute sa précision.

La présence des sels ammoniacaux et d'une quantité faible de H^3Az libre (moins de 25 gr. par litre), n'altère pas la réaction. Une plus grande quantité de H^3Az empêche la précipitation du nickel.

Les acides organiques ou leurs sels ammoniacaux, ajoutés même à saturation à froid aux liqueurs de nickel n'ont aucune influence sur les résultats. Dans les bains de nickelage, ces sels sont ordinairement le tartrate et le citrate. En présence de quantités supérieures à la saturation à froid, la précipitation du nickel est un peu retardée; dans ce cas, on chauffera légèrement la liqueur pour activer la formation du précipité.

Dans les bains de nickelage, ne renfermant pas de matières organiques, il sera même nécessaire d'en ajouter avant la titration. En effet, si le bain renferme des impuretés, du fer par exemple, la liqueur se troublera par l'addition de H^3Az et le précipité qui se forme ne disparaîtra plus ni par addition de tartrate ammonique ni par addition de cyanure.

En ajoutant avant l'alcalinisation du tartrate ammonique par exemple, on empêchera la précipitation par le H^3Az, de la petite quantité de fer et de zinc que les bains peuvent contenir ordinairement par suite de l'emploi d'anodes de nickel laminé impur ou de la corrosion des objets à nickeler. La principale impureté des anodes du commerce est le fer dont la teneur n'atteint pas 1 0/0 (*Revue universelle des Mines*, 1894, t. **27**, N° 2, p. 212).

Si la teneur en fer atteignait 5 et même 10 0/0 de la teneur en nickel [ce qui ne doit arriver qu'accidentellement dans les bains servant au nickelage du fer, de l'acier ou de la fonte] la réaction conserverait son extrême sensibilité et la liqueur sa limpidité finale, si l'on avait soin d'ajouter un sel organique avant l'alcalinisation. La présence du fer dans ces proportions exagérées, n'augmente la teneur réelle en nickel que de quelques centigrammes par litre.

Comme nous l'avons dit au début, ce procédé convient particulièrement au dosage rapide du nickel dans les bains de nickelage, quels que soient leur usage et leur composition. En outre, il peut servir à l'analyse des minerais, mattes et autres produits métallurgiques renfermant du nickel, excepté ceux qui contiennent du cuivre, du zinc et du cobalt à moins qu'on ne fasse les dosages par différence.

Ce même procédé, basé sur la précipitatiou du métal par le cyanure de potassium en solution faiblement ammoniacale et redisso-

lution dans un excès de réactif pourrait aussi servir au dosage du zinc et du cobalt.

On pourra également, avec une solution titrée de nickel, déterminer la richesse des solutions de cyanure de potassium, et même celle des cyanures de commerce.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la présence de l'argon et de l'hélium dans certaines eaux minérales ; Ch. BOUCHARD (*C. R.*, t. **121**, p. 392). — On a signalé depuis longtemps le dégagement de très fines bulles gazeuses qui se produit dans certaines eaux sulfureuses des Pyrénées, peu de temps après que l'eau a été puisée et qui continue pendant un temps variable, suivant les sources, parfois pendant des heures. Dans ces eaux, rendues légèrement alcalines par le sulfure et le silicate de sodium, ces gaz ne pouvaient être ni l'oxygène ni l'acide carbonique. On a admis, sans doute en raison des caractères négatifs de ce corps, qu'il ne s'agissait que de l'azote.

Les médecins espagnols surtout ont fixé leur attention sur cette particularité ; ils ont désigné sous le nom d'*azoades* ces eaux qui dégagent de l'azote. On les trouve sur le versant espagnol des Pyrénées, à Panticosa ; on les trouve sur le versant français dans plusieurs stations, notamment aux sources du Salut, à Bagnères-de-Bigorre, et à Cauterets, dans la source de la Raillère.

D'autres sources des Pyrénées, qui ne donnent pas d'effervescence, laissent, par intervalles, se dégager au griffon de grosses bulles de gaz que l'on considère aussi comme étant de l'azote.

Les gaz recueillis au point d'émergence, avant tout contact de l'air, à la source de la Raillère de Cauterets et à deux des griffons qui alimentent la source du Bois, ont été analysés avec le concours de M. Troost.

Ces gaz, desséchés sur la potasse et l'anhydride phosphorique, ont les caractères de l'azote : chauffés au rouge pendant quarante-huit heures sur des fils de magnésium, ils perdent leur volume initial, en même temps que les fils se recouvrent d'une couche jaune qui, exposée à l'air, devient blanche et dégage de l'ammoniaque.

Si l'on introduit le gaz ainsi réduit dans des tubes de Plücker à fils de magnésium et si, sous une faible pression et avec l'effluve capable d'amener un suffisant échauffement du magnésium, on épuise les dernières traces d'azote dont le spectre disparaît, on reconnaît alors que les gaz qui subsistent ne sont pas les mêmes pour les diverses provenances.

Les gaz recueillis au griffon de la Raillère, ou extraits par l'ébullition de l'eau de la même source, ont donné les raies caractéristiques de l'argon, ainsi que les raies caractéristiques de l'hélium.

Les gaz recueillis aux griffons des sources du Bois ont donné tous deux les raies caractéristiques de l'hélium.

Les gaz recueillis à l'un des deux griffons du Bois (celui dont la température est la plus basse) donnent à penser, en raison de l'abondance des raies dans le rouge et le rouge orangé, qu'ils renferment, à côté de l'hélium, quelque autre élément.

P. ADAM.

Sur la combinaison du magnésium avec l'argon et avec l'hélium ; L. TROOST et L. OUVRARD (*C. R.*, t. **121**, p. 394). — Quand on se propose de rechercher de l'argon ou de l'hélium dans l'azote, il n'est pas indispensable de faire passer le mélange sur du magnésium chauffé au rouge ou du lithium chauffé au rouge sombre, afin d'absorber la plus grande partie de l'azote, avant de faire agir l'effluve dans le mélange gazeux. L'emploi de tubes de Plücker à *fils de magnésium* et d'une bobine de Ruhmkorf *munie d'un interrupteur Marcel Deprez*, permet d'agir directement sur le mélange ne contenant que de très faibles proportions d'argon et d'hélium.

On peut introduire directement les gaz secs dans les tubes de Plücker à fils de magnésium et y faire passer de fortes effluves ; l'azote n'est que lentement absorbé d'abord, mais, quand la pression est assez diminuée, il se produit une élévation de température des fils de magnésium suffisante pour y déterminer un commencement de vaporisation qui donne un dépôt métallique sous forme de miroir sur le verre des tubes, autour des fils. La combinaison de l'azote avec la vapeur de magnésium se fait alors avec une extrême rapidité et le spectre de l'azote disparaît. On peut, à partir de ce moment, constater nettement les raies rouges caractéristiques de l'argon, ou la raie jaune D_3, ainsi que les autres raies caractéristiques de l'hélium.

On augmente l'éclat de ces spectres en introduisant, à plusieurs

reprises, de nouvelles quantités de gaz dans le tube de Plücker, muni d'un bon robinet de verre, et en faisant de nouveau passer de fortes effluves.

Si l'on continue ensuite le passage des fortes effluves pendant plusieurs heures, on voit l'intensité lumineuse des raies diminuer peu à peu et le vide se faire complètement. L'argon et l'hélium, qui ne paraissent pas se combiner d'une manière sensible avec le magnésium chauffé à la température du rouge, se combinent donc avec ce métal, ou mieux avec sa vapeur, sous l'influence prolongée de fortes effluves.

L'emploi des effluves constitue, en effet, ainsi que l'a fait remarquer M. Berthelot, le procédé le plus énergique pour déterminer des combinaisons.

Le platine présente, dans l'argon, des phénomènes de vaporisation et de combinaison, analogues à ceux que présente le magnésium. P. ADAM.

Sur le sulfure de manganèse anhydre cristallisé ; A. MOURLOT (*C. R.*, t. **121**, p. **202**). — Du sulfure de manganèse amorphe, parfaitement desséché, additionné d'un peu de soufre, est placé dans le four électrique et soumis à l'action d'un courant de 40 ampères et de 30 volts pendant vingt minutes. Après refroidissement, il reste une masse de sulfure fondu, présentant à sa surface des parties nettement cristallisées.

Le sulfure de manganèse cristallisé se présente soit sous la forme de cubes, soit sous la forme d'octaèdres dérivés transparents. Ces petits cristaux n'agissent pas sur la lumière polarisée ; ils sont d'un vert foncé et laissent une trace verte sur la porcelaine. La densité du sulfure cristallisé a été trouvée égale à 3,92, celle du sulfure fondu égale à 4,06.

Le sulfure cristallisé a la dureté du sulfure naturel, 3,5 à 4 ; le sulfure fondu est notablement plus dur, il peut rayer le quartz ; ces caractères identifient bien cette substance avec l'alabandine.

Le sulfure de manganèse cristallisé ou fondu possède sensiblement les mêmes propriétés chimiques que le sulfure amorphe. Cependant, il est attaqué plus lentement par les divers réactifs.

Le fluor n'a pas d'action à froid, mais, au-dessous du rouge, il se produit une vive incandescence, accompagnée de fumées blanches.

Dans l'oxygène, il s'enflamme également au-dessous du rouge.

Les réducteurs, hydrogène et charbon, n'agissent pas sur le sul-

fure cristallisé ; en faisant passer un courant d'hydrogène à **1200°**, on n'a pas constaté de production d'hydrogène sulfuré.

Un mélange de sulfure de manganèse et de charbon de sucre ne montre aucun indice de réduction, même sous l'action d'un courant de 1,000 ampères et de 50 volts. P. ADAM.

Sur quelques phosphures alcalins ; C. HUGOT (*C. R.*, t. **121**, p. 206). — Ces phosphures sont obtenus par l'action du phosphore sur le sodammonium ou le potassammonium.

Du gaz ammoniac pur est liquéfié dans un récipient en verre, muni de deux robinets et rempli de soude récemment fondue. Au contact de ce corps, l'ammoniac liquéfié se déshydrate complètement. Le réservoir à ammoniac est relié, d'une part à un manomètre à mercure, de l'autre à l'appareil où s'effectuera la réaction. Sur la petite branche du manomètre est soudé un tube à robinet, permettant de recueillir sur une cuve à mercure les gaz dégagés pendant l'expérience.

L'appareil dans lequel s'effectue la réaction du phosphore sur les ammoniums alcalins est tout entier en verre. Il présente sensiblement la forme d'un H, dont les parties verticales sont constituées par deux tubes larges A et B, et la partie horizontale par un tube étroit, contenant un tampon d'amiante ou de coton de verre sec. Les extrémités inférieures des deux tubes A et B sont effilées et peuvent être, pour les pesées, fermées par des bouchons de liège. L'extrémité supérieure du tube B porte un tube muni d'un robinet, celle de A communique avec le réservoir décrit plus haut.

Voici la marche d'une expérience :

L'appareil étant séché avec soin, on met en communication le réservoir avec le tube A. Un courant de gaz ammoniac traverse l'appareil et chasse complètement l'air qu'il renferme. On sépare du réservoir l'appareil ainsi rempli de gaz ammoniac et l'on en fait la tare.

On introduit successivement dans le tube A un morceau de phosphore rouge et un globule de métal alcalin, en pesant chaque fois, comme précédemment, l'appareil rempli de gaz ammoniac. Les poids de phosphore et du métal alcalin étant ainsi connus, on ferme à la lampe les extrémités inférieures des deux tubes A et B.

On rétablit la communication entre le réservoir et le tube A, plongé dans un mélange réfrigérant ; l'ammonium alcalin se forme et se dissout dans l'excès d'ammoniac liquide. Le phosphore, sans action sur le métal solide à la température ordinaire, réagit, au contraire, sur cette dissolution. La liqueur, d'abord mordorée,

devient lentement verdâtre, puis prend une couleur rouge foncé, qui rappelle celle du brome.

Pendant cette réaction, et surtout au début, il se dégage de l'hydrogène, par suite de la décomposition du potassammonium et du sodammonium. Cet hydrogène est recueilli sur la cuve à mercure.

Après plusieurs jours de repos, l'appareil étant maintenu dans la glace fondante, on fait passer le liquide rouge, en inclinant l'appareil, du tube A dans le tube B, à travers le tampon de coton de verre, qui retient le phosphore non attaqué. Ce résidu est lavé par des distillations répétées d'ammoniac liquéfié.

On fait dégager peu à peu l'ammoniac ; le liquide rouge, en s'évaporant à 0°, abandonne une masse amorphe rouge orangé. Quand le dégagement est terminé, on sépare à la lampe le tube B du tube A et l'on pèse l'excès de phosphore restant dans ce dernier. La quantité d'amidure est fournie par la mesure de l'hydrogène dégagé. Connaissant l'accroissement de poids de l'appareil ATB, on en déduit, par différence avec la quantité d'ammoniac correspondant à l'amidure, la quantité d'ammoniac que contient le corps rouge. Le poids du métal alcalin employé doit également subir une correction par suite de la décomposition, indiquée plus haut, de l'ammonium alcalin en amidure et hydrogène.

Dans le cas du potassium, le composé rouge correspond à la formule $P^5K.3AzH^3$. Chauffé progressivement vers 180°, il perd tout le gaz ammoniac et laisse une masse rouge brun Ph^5K.

Ce phosphure et le dérivé ammoniacal ne peuvent être obtenus purs, l'amidure de potassium étant, comme eux, soluble dans l'ammoniac liquéfié. Dans le cas de sodium, la même difficulté ne se présente pas, l'amidure AzH^2Na étant insoluble. Le produit obtenu $P^3Na.3AzH^3$ se transforme également à 180° en P^3Na.

P. ADAM.

Sur l'amidure de sodium ; de FORCRAND (*C. R.*, t. **121**, p. 66). — L'amidure AzH^2Na a été préparé de la façon suivante :

Du gaz ammoniac bien sec passe dans un tube de verre sur du sodium fondu dans des nacelles de fer.

Tant qu'il reste un excès de métal, on n'obtient qu'un liquide bleu verdâtre (sodammonium). Mais, dès que le métal a disparu, il se dégage de très abondantes vapeurs blanches, qui se condensent en partie dans des flacons secs et refroidis placés à la suite. Ce corps étant assez volatil, on en perd toujours une portion, qui est entraînée au dehors par le courant d'ammoniac, laissant, dans les

tubes, une légère neige blanche. A la fin de l'opération, on chauffe les nacelles au rouge.

Avec 4 à 5 grammes de sodium, on obtient seulement 1 gramme environ d'amidure.

Ce corps, qui doit être recueilli rapidement et à l'abri de l'air, contient 58,81 0/0 de sodium (calculé pour AzH^2Na : 58,97 0/0).

Il n'est pas cristallisé comme le produit obtenu par M. Joannis (t. 6, p. 167) mais amorphe, blanc, très léger. Exposé à l'air, il absorbe en même temps l'eau, l'anhydride carbonique et l'oxygène, se transformant en un mélange d'hydrate de soude, de carbonate et d'*azotite*. Cette oxydation du groupe AzH^2 a lieu d'autant plus complètement que la matière est plus légère.

En présence de l'eau, il se forme de l'ammoniaque et de la soude. Cette réaction est très vive ; lorsqu'on opère à l'air libre, le gaz ammoniac s'enflamme et l'on s'expose à des explosions violentes.

Pour la mesure calorimétrique, cette dissolution dans l'eau a été faite en opérant sur de très petites quantités, 2 à 5 décigrammes, ajoutées peu à peu dans le calorimètre à de l'eau bouillie saturée d'azote, et dans une atmosphère d'azote.

Entre $+20°$ et $+22°$ on a obtenu :

$$\left.\begin{matrix} +31,40 \\ +30,44 \\ +31,29 \end{matrix}\right\} \text{Moyenne} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +31^{cal},04$$

pour la chaleur de dissolution de AzH^2Na (39^{gr}) dans un grand excès d'eau.

Ce résultat permet de calculer les réactions suivantes :

$$AzH^3 \text{ gaz} + Na \text{ sol.} = H \text{ gaz} + AzH^2Na \text{ sol} \ldots\ldots \quad +20,84$$
$$AzH^3 \text{ liq.} + Na \text{ sol.} = H \text{ gaz} + AzH^2Na \text{ sol} \ldots\ldots \quad +16,44$$

Ce dernier nombre devrait encore être diminué, probablement de $0^{cal},5$ à 1^{cal} si l'on voulait rapporter la réaction à AzH^3 solide. Il en résulte que la valeur thermique de substitution sodique de AzH^3 solide serait comprise entre $+15^{cal},5$ et $+16^{cal}$.

Ce nombre est plus faible que celui que donnent l'acétylène (+22,65) et les alcools (+29,8). P. ADAM.

Action de la chaleur sur les azotites doubles alcalins des métaux du groupe du platine ; composés de l'iridium ; A. JOLY et E. LEIDIÉ (*C. R.*, t. **120**, p. 1341). — L'étude des azotites

doubles de l'iridium et des métaux alcalins offre plus de difficultés que celle des composés correspondants du ruthénium (*Bull.*, t. **11**, p. 380).

Suivant les conditions dans lesquelles on se place pour faire réagir les azotites alcalins sur les chlorures de l'iridium, on peut obtenir, en effet, soit des combinaisons complexes renfermant encore du chlore, soit des composés intermédiaires nitrés, qui restent mélangés au produit principal de la réaction. Ces produits accessoires sont toujours de la forme : $Ir^2X^6.6KX$; X peut être soit Cl, soit AzO^2.

Lorsqu'on ajoute un excès d'azotite de sodium au chloroiridate de sodium, on n'obtient aucun précipité, l'azotite double correspondant étant très soluble dans l'eau; il est d'ailleurs difficile de l'isoler à l'état de pureté. D'autre part, la faible solubilité du chloroiridate de potassium s'oppose à ce qu'on effectue directement sa décomposition par l'azotite de potassium.

Pour préparer l'azotite d'iridium et de potassium, objet de cette étude, on a eu recours à une double décomposition. Une dissolution étendue de chloroiridate de sodium, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique et chauffée aux environs de 100°, est additionnée d'azotite de sodium jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, tout en conservant une réaction légèrement acide, puis soumise à l'ébullition pour en chasser les vapeurs nitreuses. On l'additionne, après refroidissement, d'une quantité de chlorure de potassium suffisante pour précipiter tout l'iridium sous forme d'azotite double de potassium blanc et insoluble. On lave le précipité à l'eau froide et on le sèche à 100-105°. Suivant que les lavages ont été plus ou moins prolongés, ce corps renferme des quantités de chlore variables (qui peuvent aller jusqu'à 10 0/0).

L'azotite insoluble d'iridium et de potassium ainsi préparé étant chauffé à 360°, la décomposition s'accentue, mais elle est très lente et incomplète ; à 440°, elle est rapide et complète ; pour éviter les réactions secondaires, dues à la présence de l'air, on a opéré dans le vide; c'est donc le produit de la décomposition effectuée à 440° dans le vide qu'on a étudié.

Les produits gazeux, recueillis à l'aide d'une trompe à mercure, sont constitués par du bioxyde d'azote (de 96 à 97 0/0) et par de l'azote (3 à 4 0/0). Il reste une poudre noir verdâtre, insoluble, qui cède à l'eau du chlorure, de l'azotate et de l'azotite de potassium, et laisse un résidu noir. Celui-ci, par des lavages répétés à l'eau, se partage en une poudre noire très dense et un produit colloïdal brun foncé que l'on peut précipiter, en ajoutant à la liqueur du

chlorhydrate d'ammoniaque, et qui paraît être du bioxyde d'iridium hydraté.

D'après les analyses, on peut admettre que la composition de la substance, lavée à fond et séchée, ne s'éloigne pas de $Ir^6K^2O^{13}$ ou $6IrO^2.K^2O$, c'est-à-dire de $(IrO)^6O^5(OK)^2$, qui serait le sel potassique d'un *acide hexairideux* $6IrO(OH)^2$-$5H^2O$.

Cette composition se trouve justifiée par l'analyse des gaz dégagés à 440°, et par la présence, parmi les produits solubles, de l'azotite et de l'azotate de potassium; on peut formuler ainsi la réaction :

$$3[Ir^2(AzO^3)^{12}K^6] = (IrO)^6O^5(OK)^2 + 8AzO^3K + 8AzO^2K + 19AzO + Az.$$

En élevant la température de décomposition de l'azotite, en opérant, par exemple, au rouge naissant dans un mouffle, on obtient, après des lavages prolongés à l'eau distillée, un produit analogue d'aspect au précédent, qui comme lui, est anhydre, ne renferme ni chlore, ni azote, et dégage du chlore sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et chaud. La composition s'écarte aussi peu que possible de la formule $12IrO^2.K^2O$, sel potassique d'un *acide dodécairideux* $12IrO(OH)^2$-$11H^2O$. P. ADAM.

Sur l'acide paratungstique; L.-A. HALLOPEAU (*C. R.*, t. 121, p. 61). — On ne connaît avec certitude que deux hydrates de l'acide tungstique TuO^3,H^2O, jaune insoluble, et l'acide métatungstique soluble $4TuO^3,H^2O + Aq$.

L'auteur ayant préparé des paratungstates de formule

$$12TuO^3,5M^2O + Aq$$

a cherché à isoler l'acide correspondant. Il n'a pu faire cristalliser l'acide paratungstique, mais a obtenu des solutions pures de cet acide. Toutes les méthodes fondées sur l'action de l'hydrogène sulfuré doivent être rejetées, parce que ce réactif réduit l'acide paratungstique.

L'action de l'acide chlorhydrique en quantité un peu insuffisante sur le paratungstate d'argent donne une solution d'acide paratungstique pur, mais le chlorure d'argent précipité dans ces conditions, sans excès d'acide chlorhydrique, ne se dépose pas, et la filtration en est fort difficile.

La méthode la plus certaine et la plus commode pour préparer l'acide paratungstique consiste à décomposer par une quantité insuffisante d'acide sulfurique le paratungstate de baryte, qui s'obtient très facilement à l'état de poudre insoluble en mélangeant

des dissolutions chaudes de paratungstate de soude et de chlorure de baryum. On purifie ce paratungstate de baryte par des lavages à l'eau chaude, on le met en suspension dans de l'eau, et l'on fait tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique dans la liqueur, en agitant constamment. Il faut avoir soin d'employer une quantité insuffisante d'acide sulfurique, et de le verser très lentement; sinon, à un moment donné, l'acide sulfurique que l'on ajoute décompose partiellement l'acide paratungstique formé, avec production d'hydrate tungstique jaune. On filtre, pour séparer le sulfate de baryte et l'excès de paratungstate de baryte; le liquide filtré est une dissolution d'acide paratungstique pur. Malheureusement, la concentration de la liqueur, même dans le vide à la température ordinaire, en détermine à un moment donné la décomposition partielle avec formation d'un hydrate tungstique blanc. Il reste finalement, comme résidu de l'évaporation, une masse vitreuse : c'est de l'acide paratungstique renfermant toujours une quantité assez notable d'hydrate tungstique, qui forme des flocons blancs insolubles lorsqu'on redissout la matière dans l'eau.

PROPRIÉTÉS. — *Action de la chaleur.* — Les solutions étendues d'acide paratungstique ne se décomposent pas par la chaleur; mais une ébullition prolongée transforme partiellement l'acide paratungstique en acide métatungstique.

En effet, si on fait bouillir une dissolution d'acide paratungstique et qu'on ajoute du carbonate de baryum en excès, il se dégage de l'acide carbonique, il se dépose du paratungstate de baryum, et la liqueur, filtrée et concentrée, dépose des octaèdres quadratiques volumineux, blancs laiteux, de métatungstate de baryte $4TuO^3,BaO + 9H^2O$.

Action des alcalis. — La neutralisation exacte de l'acide paratungstique par le carbonate de soude, sans excès de ce dernier, donne par concentration des cristaux prismatiques de paratungstate de soude

$$12TuO^3,5Na^2O + 28H^2O.$$

Il se produit en même temps un peu de tungstate neutre, et la liqueur devient alcaline.

Action des acides. — Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique décomposent à froid les solutions étendues d'acide paratungstique. L'acide sulfhydrique les réduit avec production d'oxyde bleu ou d'oxyde vert; dans les liqueurs très étendues, en prolongeant le courant d'hydrogène sulfuré et en évitant l'action de l'air, on peut obtenir successivement une coloration verte, puis une colo-

ration rouge. L'acide acétique et l'acide phosphorique ne décomposent les solutions étendues d'acide paratungstique ni à froid, ni à chaud. L'acide carbonique est sans action.

Les matières organiques réduisent l'acide paratungstique avec formations d'oxyde bleu; le papier sur lequel on a filtré une solution de cet acide prend une teinte bleue.

L'addition d'alcool à l'acide donne également de l'oxyde bleu sous l'influence des rayons solaires; par la concentration, il se précipite de l'hydrate tungstique blanc.

En résumé, il est facile d'obtenir des solutions d'acide paratungstique, présentant toutes les réactions connues des paratungstates et se transformant en acide métatungstique sous l'influence de l'ébullition, de la même façon que les paratunstates se transforment en métatungstates. L'acide paratungstique existe donc réellement, comme le voulait Laurent; mais le peu de stabilité de sa molécule en amène le dédoublement en acide tungstique et eau par la simple concentration de ses solutions. Ce fait suffit à le différencier de l'acide tungstique colloïdal de Graham, qui peut être évaporé à sec et chauffé jusqu'à 200° sans se décomppser, et que Klein avait proposé de rapprocher de l'hydrate paratungstique. P. ADAM.

Sur quelques propriétés oxydantes de l'oxygène ozoné et de l'oxygène irradié; A. BESSON (*C. R.*, t. **121**, p. 125). — L'auteur a déjà signalé l'action de l'oxygène ozoné sur l'éthylène perchloré C^2Cl^4 (t. **11**, p. 917), qui donne comme produit principal du chlorure de trichloracétyle CCl^3-$COCl$ et, comme produit accessoire, du chlorure de carbonyle $COCl^2$.

Il a constaté depuis que les mêmes produits se forment également quand on fait agir l'oxygène sec sur C^2Cl^4 en présence de la lumière solaire.

Une centaine de grammes de C^2Cl^4 étaient enfermés dans un flacon de 10 litres de capacité rempli, par déplacement, d'oxygène sec; abandonné au soleil pendant 2 mois (août et septembre 1894), on constata, à l'ouverture, une diminution considérable de pression intérieure avec formation de CCl^3-$COCl$ et $COCl^2$.

L'oxydation est plus active sous une légère pression d'oxygène.

Dans aucun cas on n'a pu constater la formation d'un corps tel que $(CCl^2)^2O$, qui devrait être le produit normal d'oxydation de C^2Cl^4.

Ces produits d'oxydation de C^2Cl^4 permettent d'expliquer l'apparente oxydation totale de C^2Cl^4 avec production d'acide carbonique qui a lieu quand on expose au soleil un tube scellé contenant deux

couches superposées de C^2Cl^4 et d'eau oxygénée concentrée; quand on ouvre le tube au bout d'un certain temps, on constate qu'il renferme de l'acide carbonique sous pression, mais le liquide renferme en même temps de l'acide chlorhydrique libre et de l'acide trichloracétique; on se trouve ici en présence des produits de décomposition par l'eau des produits d'oxydation de C^2Cl^4.

Le trichlorure de phosphore qui absorbe l'oxygène sous l'action de la chaleur, s'oxyde directement à froid par l'oxygène ozoné, ou en s'aidant de la lumière solaire.

Au bout de quelques jours la transformation de PCl^3 en $POCl^3$ est complète.

Les phénomènes sont moins simples avec le tribromure PBr^3.

Si on fait passer un courant d'oxygène ozoné à la température de 10°, on voit apparaître à la surface d'arrivée du gaz des cristaux jaunes de pentabromure PBr^5 et il se dépose au sein du liquide un corps solide blanc qui semble exclusivement formé d'anhydride phosphoreux; c'est là une substitution totale de O à Br, qui, se fixant sur l'excès de PBr^3, a donné PBr^5; il ne se fait pas trace d'oxybromure.

Les phénomènes sont analogues en faisant réagir O sec sur PBr^3 en présence de la lumière solaire; il se sublime PBr^5 et il se dépose un corps solide blanc donnant les réactions de l'acide phosphoreux; mais ici l'excès de liquide renferme en dissolution une petite quantité d'oxybromure $POBr^3$; l'oxydation est moins brutale que dans le cas de O ozoné, mais du même ordre.

La fixation d'oxygène sur PCl^3 donnant $POCl^3$ pouvant faire espérer qu'un résultat pareil serait obtenu avec le chlorure d'arsenic $AsCl^3$, conduisant à un oxychlorure correspondant à $AsOCl^3$ inconnu.

Mais, déjà à la température de 0°, l'oxygène ozoné détermine le départ de chlore d'une façon continue; cependant, le liquide conserve sa transparence et, même au bout de plusieurs jours de passage du gaz, on ne constate que la formation d'une mince ceinture blanche à la surface d'entrée.

Le liquide limpide isolé se prend en masse gélatineuse aussitôt qu'on élève sa température à 50°; à la distillation dans le vide, il passe du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ et il reste une matière solide blanche formée d'anhydride arsénique As^2O^5 avec un peu d'anhydride arsénieux As^2O^3; ces corps semblaient en dissolution dans $AsCl^3$ à la température ordinaire et s'en être précipités par faible élévation de température.

A la lumière solaire, l'oxygène sec semble sans action sur $AsCl^3$;

de même l'oxygène ozoné n'exerce aucune action sur les dissolutions chlorocarboniques de PCl^5 et PBr^5 à froid.

L'oxygène ozoné et l'oxygène sec au soleil réagissent énergiquement sur les iodures de phosphore avec mise en liberté d'iode et formation de produits complexes renformant du phosphore, de l'oxygène et de l'iode dont la nature exacte n'a pu être déterminée.

P. ADAM.

Recherches thermiques sur l'acide cyanurique; Paul LEMOULT (*C. R.*, t. **121**, p. 351). — *Chaleur de combustion et de formation de l'acide anhydre* $C^3Az^3O^3H^3$:

	cal
Combustion par molécule	+221,34
Formation par molécule	+165,06

	cal
Chaleur de dissolution de l'acide anhydre	—3,2
Chaleur de dissolution de l'acide hydraté	—6,88

Les trois basicités de l'acide ont été mesurées en solution très étendue ; on a obtenu successivement, avec la soude : pour la première, + 6^{cal},74 ; pour la deuxième, + 4^{cal},12 ; pour la troisième, + 1^{cal},74 ; soit, en tout, + 12^{cal},6.

Avec la potasse, les nombres sont à peu près les mêmes, quoique un peu plus forts.

Avec l'ammoniaque, au contraire, les nombres sont très différents. On a successivement : + 6^{cal},1 ; + 1^{cal},65 ; + 1^{cal},0.

P. ADAM.

Chaleur de dissolution et de formation des cyanurates de sodium et de potassium ; Paul LEMOULT (*C. R.*, t. **121**, p. 375). — *Cyanurate monosodique* $C^3Az^3O^3H^2Na.H^2O$. — Formé de petites aiguilles blanches, ce corps est fort peu soluble dans l'eau : 6^{gr},35 par litre à 12° et 7^{gr},2 à 20°. On ne peut le déshydrater qu'à 180° dans un courant d'air sec. La dissolution dans l'eau du sel anhydre absorbe 4^{cal},91 (1 mol. = 60 lit.) ; celle du sel hydraté, 4^{cal},86. On en déduit :

$$C^3Az^3O^3H^2Na \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = (C^3Az^3O^3H^2Na, H^2O) \text{ sol.} \quad \ldots\ldots \quad +2^{cal},55$$

ce qui explique la résistance du sel hydraté à la déshydratation.

Ces chaleurs de dissolution ne paraissent pas dépendre de la dilution, car les expériences précédentes, faites dans les conditions de 1 mol. = 120 lit., donnent les mêmes résultats ; cependant, une solution concentrée : 1 mol. = 30 lit., dont on quadruple le volume,

dégage $0^{cal},1$; de nouvelles additions du dissolvant ne produisent aucun phénomène ; les deux sels ne sont donc pas dissociés par l'eau, et on peut écrire :

$$C^3Az^3O^3H^3 \text{ sol.} + NaOH \text{ diss.} = C^3Az^3O^3H^2Na \text{ sol.} + H^2O \text{ liq..} \quad + 8^{cal},45$$
$$C^3Az^3O^3H^3 \text{ sol.} + NaOH \text{ diss.} = (C^3Az^3O^3H^2Na, H^2O) \text{ sol.} \ldots\ldots \quad +12,40$$

Cyanurate disodique. — On l'obtient en aiguilles soyeuses, en faisant évaporer une solution du sel trisodique, ou sous forme d'aiguilles microscopiques quand on précipite par l'alcool une liqueur contenant l'acide et la soude en proportions convenables. Ce produit, séché par un courant d'air débarrassé de CO^2, contient 27,04 0/0 de Na ; c'est donc du sel anhydre $C^3Az^3O^3HNa^2$ (théorie 26,6). Sa chaleur de dissolution (1 mol. = 30 lit.) est $-1^{cal},78$ par molécule (moyenne entre $-1,79$ et $-1,78$). Ce corps n'est pas dissocié par l'eau, car, dissous dans la soude, il provoque une absorption de $0^{cal},08$, ce qui correspond à $1^{cal},70$ pour la troisième basicité de l'acide cyanurique ; c'est le nombre trouvé avec des liqueurs quatre fois plus étendues. On peut donc écrire, relativement à sa chaleur de formation :

$$C^3Az^3O^3H^3 \text{ sol.} + 2NaOH \text{ diss.} = C^3Az^3O^3HNa^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ liq.} \quad +9^{cal},44$$

Cyanurate trisodique. — On le prépare en précipitant par l'alcool une solution en proportions convenables des constituants ; le précipité, formé d'aiguilles microscopiques, est séché par un courant d'air débarrassé de CO^2 ; il contient 35,1 0/0 de Na ; c'est donc le sel anhydre $C^3Az^3O^3Na^3$ (théorie 35,3). Le corps obtenu en précipitant l'acide cyanurique par une solution concentrée de soude contient toujours du carbonate ; mais l'évaporation, au bain-marie, d'une solution d'acide cyanurique dans la soude moyennement concentrée donne de beaux cristaux de cyanurate trisodique pur. La chaleur de dissolution de ce sel dans l'eau (1 mol. = 30 lit.) est $+1^{cal},47$ (moyenne entre $1^{cal},44$ et $1^{cal},49$) ; ce corps n'est pas dissocié par l'eau, car, en ajoutant aux liqueurs précédentes leur volume, soit d'eau, soit de soude au demi-équivalent, on n'observe aucune variation thermométrique. On a dès lors la réaction :

$$C^3Az^3O^3H^3 \text{ sol.} + 3NaOH \text{ diss.} = C^3Az^3O^3Na^3 \text{ sol.} + 3H^2O \text{ liq.} \quad +7^{cal},93$$

Ceci explique l'impossibilité de régénérer le cyanurate trisodique de ses solutions aqueuses par simple évaporation, car, à partir de ces solutions, la formation du sel disodique solide est légèrement exothermique ($+0^{cal},04$), tandis que celle du cyanurate trisodique solide est endothermique ($-1^{cal},47$). Le principe du travail maxi-

mum suffit à cette explication, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'hypothèse d'une décomposition par le dissolvant, décomposition qui, dans ce cas, n'a pas lieu.

Cyanurate monopotassique. — Obtenu comme le sel monosodique, il est moins soluble que lui ; à 19°, un litre d'eau en contient $6^{gr},2$, soit 1 mol. = 29 lit. Il se déshydrate assez facilement à l'étuve vers 130° ; le produit obtenu reprend, à l'air libre, toute l'eau qu'il avait perdue ; c'est du sel anhydre $C^3Az^3O^3H^2K$. Sa chaleur de dissolution dans l'eau (1 mol. = 60 lit.) est $-8^{cal},57$, et celle du cyanurate monopotassique hydraté $-10^{cal},85$ dans les mêmes conditions de dilution (moyenne entre $-10,87$ et $-10,84$. Ces résultats conduisent aux équations suivantes, relativement à la formation de ces deux sels :

	cal
$C^3Az^3O^3H^3$ sol. + KOH diss. = $C^3Az^3O^3H^2K$ sol. + H^2O liq....	+12,17
$C^3Az^3O^3H^3$ sol. + KOH diss. = ($C^3Az^3O^3H^2K, H^2O$) sol........	+11,45
$C^3Az^3O^3H^3K$ sol. + H^2O = ($C^3Az^3O^3H^2K, H^2O$) sol...........	+ 0,88

Ces nombres expliquent pourquoi, à partir d'une solution de cyanurate monopotassique, c'est le sel hydraté qui se dépose et non le sel anhydre ; et ils montrent aussi qu'on doit s'attendre à passer du sel hydraté au sel anhydre plus facilement que pour les sels correspondants de Na ; c'est une remarque confirmée par l'expérience.

Cyanurate dipotassique. — Obtenu en précipitant par l'alcool une dissolution aqueuse des constituants ; il est cristallisé et contient 37,82 0/0 de K ; c'est du sel anhydre $C^3Az^3O^3HK^2$ (théorie 38,04). Sa chaleur de dissolution est $-6^{cal},21$ (1 mol. = 30 lit.), (moyenne entre $-6,21$; $-6,19$; $-6,22$). Cette quantité varie un peu avec la dilution, et quand on quadruple le volume, il y a un dégagement de chaleur de $+0,^{cal},3$; dans ces nouvelles conditions, 1 mol. = 120 lit. : la chaleur de dissolution est donc $-5^{cal},9$, et la formation du sel solide correspond à l'équation

$$C^3H^3Az^3O^3 \text{ sol.} + 2KOH \text{ diss.} = C^3Az^3O^3HK^2 \text{ sol.} + 2H^2O \text{ liq.} \quad +13^{cal},7$$

Le *cyanurate tripotassique* n'a pu être obtenu à l'état solide. Son existence en solution est cependant certaine, car l'addition de potasse à une solution de sel dipotassique dégage de la chaleur.

P. ADAM.

Action de l'acide carbonique, de l'eau et des alcalis sur l'acide cyanurique et ses alcalins ; Paul LEMOULT (*C. R.*, t. **121**, p. 404). — L'acide cyanurique est un acide très faible,

puisque sa neutralisation par la soude ou la potasse dégage environ 12^cal^,6, quantité à peine supérieure d'un dixième à la chaleur de neutralisation par les mêmes bases de l'acide carbonique avec formation de bicarbonates dissous. La comparaison de ces deux acides, en vue de l'application du principe du travail maximum, conduit à des conséquences simples que l'expérience vérifie facilement. A partir du cyanurate monosodique dissous, la formation du sel trisodique dissous dégage $+ 6^{cal},1$, et à partir de l'acide dissous, la formation de ce même sel dégage $12^{cal},6$. D'autre part,

$$CO^2 \text{ diss.} + NaOH \text{ diss.} = CO^3NaH \text{ diss.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +11^{cal}$$

Donc, l'acide carbonique doit enlever au cyanurate trisodique une partie de son métal et le ramener à l'état de sel monosodique; si la première solution est concentrée, le sel formé étant moins soluble se précipitera. On constate, en effet, en faisant passer un courant de CO^2 dans du cyanurate trisodique dissous, qu'il se précipite du cyanurate monosodique identique à celui qu'on prépare directement; l'élévation de température résultante est appréciable, même par des moyens grossiers.

De plus, si l'on remarque que le cyanurate monosodique est formé à partir de l'acide cyanurique avec un dégagement de $6^{cal},74$, on est amené à penser qu'un courant d'acide carbonique, traversant une solution de ce sel, doit mettre entièrement l'acide en liberté : la différence de solubilité du sel et de l'acide permet, en opérant sur une solution saline concentrée, de rendre visible ce déplacement, facilité par la précipitation de l'acide qu'on obtient ainsi pur et cristallisé.

L'auteur a montré que si, après avoir neutralisé une solution d'acide cyanurique, on l'abandonne quelque temps à elle-même, elle est susceptible de donner, avec les alcalis, de nouveaux dégagements de chaleur. D'autre part, il est démontré que ces sels ne sont pas dissociés par l'eau; il fallait donc supposer une décomposition lente du corps dissous avec formation d'ammoniaque; or ce dernier point peut être facilement contrôlé.

L'expérience étant disposée comme on le fait pour les dosages d'ammoniaque à froid, au bout de quelques heures, le réactif de Nessler accuse nettement dans la liqueur sulfurique la présence de cet alcali; au bout de cinq ou six jours, le titre de l'acide sulfurique juxtaposé a baissé, et cet abaissement correspond exactement à la neutralisation partielle de SO^4H^2 étendu par toute l'ammoniaque que peut donner l'acide cyanurique employé. Ainsi, en prenant 50 centimètres cubes d'acide cyanurique (1 mol. = 120 lit.)

et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique ($SO^4H^2 = 4$ lit.), ils n'exigent plus, pour la neutralisation, que $8^{cc},74$ de soude ($NaOH = 2$ lit.) ; la réaction est donc complète, sans doute avec régénération de l'acide carbonique, dont l'acide cyanurique est un amide condensé.

Si l'hypothèse de cette décomposition est exacte, le résidu thermique de l'acide cyanurique doit pouvoir être annulé en opérant rapidement, et exagéré en laissant un long intervalle entre chaque neutralisation. En prenant une solution récemment préparée de cyanurate monosodique, et en la neutralisant par degrés, mais aussi rapidement que possible, elle a donné $+ 4^{cal},2$ à la première molécule, $+ 1^{cal},8$ à la deuxième molécule, aucun dégagement de chaleur à la troisième molécule, pas plus qu'en ajoutant un grand excès de soude ; mais douze heures après, une nouvelle addition de base dégageait $0^{cal},25$; quelques instants après, une nouvelle addition ne produisait aucun effet thermique.

Dans les expériences conduites lentement, au contraire, la première molécule de soude donne lieu à un grand dégagement de chaleur ($1^{cal},5$) et les molécules suivantes donnent encore un effet thermique.

Dans un grand nombre de cas, ces résidus thermiques se sont élevés, aussi bien avec la potasse qu'avec la soude, à environ $4^{cal},5$; ils étaient d'autant plus élevés que l'expérience était commencée depuis plus longtemps, et que la proportion d'alcali était plus élevée ; il y a donc bien une décomposition lente, favorisée par la présence des bases. Cette action est tout à fait conforme au principe du travail maximum, car on a :

$$C^3Az^3O^3H^3 \text{ diss.} + 3H^2O + Aq = 3CO^2 \text{ diss.} + 3AzH^3 \text{ diss.} \ldots \quad +200^{cal}$$

De plus, la présence de l'acide carbonique ou du carbonate d'ammoniaque explique l'influence accélératrice d'un excès de base. L'acide cyanurique, comme l'acide cyanique, est décomposé par l'eau, surtout en présence des bases. P. ADAM.

Chaleur de combustion de quelques éthers β-cétoniques ; J. GUINCHANT (*C. R.*, t. **121**, p. 354). — La chaleur de combustion d'un corps acide renfermant le groupement CO^2H est inférieure à celle de son isomère neutre. Ainsi, la chaleur de combustion de l'acide butyrique est inférieure de $24^{cal},2$ à celle de l'alcool.

Il était intéressant de rechercher s'il en serait de même pour les corps ayant la fonction acide, mais sans renfermer le groupement CO^2H. Mais comme les isomères neutres de ces composés sont

généralement inconnus, ce n'est que par un raisonnement détourné qu'on a pu vérifier que la fonction acide entraînait une diminution de la chaleur de combustion.

Ainsi, l'introduction du groupement acétyle CH^3-CO élève la chaleur de combustion de 225 calories dans les composés neutres ; c'est, par exemple, la différence entre la chaleur de combustion de l'acétone et du méthane, ou de l'acétophénone et du benzène.

Mais, entre l'acétate d'éthyle et l'acétylacétate d'éthyle, la différence n'est plus que de $199^{cal},8$ (d'après les déterminations de M. Louguinine).

L'auteur a fait plusieurs déterminations nouvelles. Dans le tableau suivant, la lettre Q désigne la moyenne des chaleurs de combustion trouvées pour 1 gramme de substance :

CORPS BRULÉS.	Q.	POIDS moléculaire.	CHALEUR de combustion moléculaire		CHALEUR de formation.
			à volume constant.	à pression constante.	
Acétylacétone	6,158	100	615,8	616,3	131,2
Cyanacétate de méthyle	4,769	99	472,1	471,9	77,8
Acétylcyanacétate de méthyle	4,862	141	685,5	685,3	122,0
Cyanacétate d'éthyle	5,571	113	629,5	629,7	83,3
Acétylcyanacétate d'éthyle	5,399	155	836,8	837,0	133,6
Malonate de méthyle	4,186	132	552,5	552,5	195,0
Acétylmalonate de méthyle	4,329	174	753,2	753,2	251,9
Diacétylacétate d'éthyle	5,651	172	971,9	972,4	196,0
Acétylacétate de méthyle	5,118	116	593,6	594,0	153,5

Si l'on cherche l'accroissement de la chaleur de combustion produit par la substitution de CH^3.CO- à H, on trouve les différences suivantes :

Entre l'acétylacétone et l'acétone	192,3
Entre l'acétylcyanacétate de méthyle et le cyanacétate de méthyle	213,4
Entre l'acétylcyanacétate d'éthyle et le cyanacétate d'éthyle	207,3
Entre l'acétylmalonate de méthyle et le malonate de méthyle	200,7
Entre le dyacétylacétate d'éthyle et l'acétylacétate d'éthyle	218,8
Entre l'acétylacétate de méthyle et l'acétate de méthyle	198,8

Ces différences sont toujours plus petites que 225 calories, correspondant à la substitution dans les dérivés neutres, et elles s'en

éloignent d'autant plus que le corps dans lequel a lieu la substitution est lui-même plus neutre. La formation de ces dérivés acides à partir des éléments a donc lieu comme pour les acides carboxylés avec un excès de dépense d'énergie. Ce fait peut être attribué à la transformation du groupe acétyle $CH^3.CO$ en groupe énolique $CH^2:COH$, comme semblent l'indiquer les travaux de MM. Brühl, Haller, Nef, Perkin.

Il est intéressant de comparer les chaleurs de combustion des corps précédents à celles de quelques-uns de leurs isomères acides carboxylés :

	Chaleur de combustion.
L'acétylacétone a pour isomères :	cal
L'acide angélique........................	635,1
Et l'acide tiglique..........................	626,6

sa chaleur de combustion, 616cal,3, est donc *inférieure* à celle de ces acides carboxylés. Ce fait est d'accord avec la remarque de M. Stohmann, que les acides isomériques sont rangés par leur chaleur de combustion dans le même ordre que par leur conductibilité.

La malonate de méthyle est isomère de l'acide glutarique et de l'acide diméthylmalonique, dont les chaleurs de combustion sont environ de 515 calories, inférieures, par conséquent, à celles de l'éther, 552cal,5, conformément à la règle générale énoncée par MM. Berthelot et Rivals. P. ADAM.

Détermination de la chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique ; A. BOUFFARD (*C. R.*, t, **121**, p. 357). — En appliquant l'équation de Gay-Lussac et les chaleurs de formation trouvées par Faure et Silbermann, on aurait :

$$C^6H^{12}O^6 \text{ diss.} = 2C^2H^6O \text{ diss.} + 2CO^2 \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +71^{cal}$$

D'après les chaleurs de combustion corrigées par M. Berthelot, on aurait un nombre tout différent : + 33 calories.

L'équation de Pasteur donnerait, pour la fermentation de la molécule sucrée, 32cal,07.

La détermination directe dans le calorimètre de M. Berthelot, avec du moût de raisin (130 gr. de sucre par litre), additionnée de 1 gramme de phosphate d'ammoniaque et ensemencée avec des levures pures, a donné, comme moyenne de quatre expériences, + 23cal,5. P. ADAM.

Combinaisons doubles des nitriles appartenant à la série grasse et à la série aromatique avec le chlorure d'aluminium; G. PERRIER (*C. R.*, t. **120**, p. **1423**). — Les nitriles formant avec le chlorure d'aluminium différentes combinaisons suivant le mode opératoire.

MÉTHANE-NITRILE (ACIDE CYANHYDRIQUE). — 1° *Sans dissolvant.* — Lorsqu'on projette dans de l'acide cyanhydrique anhydre, maintenu à 0°, du chlorure d'aluminium bien pulvérisé, ce dernier se dissout en grande quantité avec dégagement de chaleur et il se forme bientôt une masse pâteuse blanche. Si l'on essore cette substance dans l'air sec entre deux plaques de porcelaine poreuse, on obtient une poudre blanche formée de petits cristaux microscopiques. L'essorage doit être aussi complet que possible et effectué rapidement, car en présence d'acide cyanhydrique en excès, la combinaison se détruit brusquement avec dégagement de chaleur et polymérisation de l'acide. Les cristaux obtenus, très altérables à l'air humide, sont insolubles dans le sulfure de carbone et la ligroïne. Projetés dans l'eau, ils se décomposent vivement en régénérant l'acide cyanhydrique. L'analyse leur assigne la formule Al^2Cl^6, $4HCAz$.

2° *En présence du sulfure de carbone.* — Si le nitrile est dilué dans du sulfure de carbone maintenu à 14-15°, le chlorure d'aluminium se transforme en une poudre blanche. Cette poudre blanche, privée du sulfure de carbone au sein duquel elle a pris naissance, est cristalline et très altérable à l'air humide. Projetée dans l'eau, elle se dissout avec dégagement de chaleur; l'acide cyanhydrique et le chlorure d'aluminium plus ou moins dissocié sont régénérés. L'analyse de ce composé conduit à la formule Al^2Cl^6, $2HCAz$.

ÉTHANE-NITRILE (ACÉTONITRILE). — 1° *Sans dissolvant.* — Le chlorure d'aluminium anhydre se dissout en assez grande quantité dans l'acétonitrile. Il se produit une réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur et le nitrile entre en ébullition; lorsque le chlorure ne semble plus se dissoudre, on abandonne la liqueur au repos et la combinaison formée se dépose en cristaux plus ou moins volumineux. Ceux-ci, essorés entre deux plaques de porcelaine poreuse, sont incolores lorsqu'ils viennent d'être préparés, mais, abandonnés dans l'air sec, ils perdent du nitrile et deviennent opaques et blancs. Ils fondent vers 50-55° et le liquide résultant se décompose vers 60°. Le sulfure de carbone, le térachlorure de carbone et la ligroïne ne les dissolvent pas. L'air humide les

altère et l'eau les décompose vivement en régénérant l'éthane-nitrile. L'analyse leur assigne la formule Al^2Cl^6, $4CH^3 — CAz$.

2° *En présence du sulfure de carbone.* — Si l'on répète la même expérience en présence du sulfure de carbone, on obtient, après deux heures environ d'ébullition à reflux et refroidissement de la liqueur, une poudre blanche cristalline très peu soluble dans le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et la ligroïne. Cette poudre blanche, qui répond à la formule Al^2Cl^6, $2CH^3—CAz$, fond à 104-105°, et le liquide résultant se décompose vers 110°. Très altérable à l'air humide, elle est décomposée violemment par l'eau avec régénération d'acétonitrile.

Action de la chaleur sur les composés précédents. — Lorsqu'on chauffe dans une petite cornue l'une ou l'autre des deux combinaisons précédentes, elles se décomposent en perdant du nitrile que l'on peut recueillir et caractériser. L'action de la chaleur se poursuivant au-delà de 360°, il passe à la distillation, avec une légère décomposition, un liquide limpide se prenant immédiatement en une masse grise cristalline. Dans la cornue reste un mélange de charbon et d'alumine. Le produit cristallisé obtenu, altérable à l'air humide, insoluble dans le sulfure de carbone et la ligroïne, fond à 145-149°. L'eau le décompose avec mise en liberté d'éthane-nitrile et l'analyse lui assigne la formule Al^2Cl^6, $CH^3\text{-}CAz$.

Ce composé, déjà signalé par M. Genvresse, n'avait pas été obtenu cristallisé par ce chimiste.

Propane-nitrile (nitrile propionique). — Le propane-nitrile seul, traité par le chlorure d'aluminium dans les mêmes conditions que l'éthane-nitrile, donne une combinaison double, de la formule Al^2Cl^6, $4C^2H^5\text{-}CAz$. Cette combinaison cristallisée en tables hexagonales, insolubles dans le sulfure de carbone et altérables à l'air humide, fond à 58-60° en un liquide se décomposant vers 80°. Projetée dans l'eau, elle régénère le propane-nitrile.

En présence du sulfure de carbone, le composé qui se forme a pour formule Al^2Cl^6, $2C^2H^5CAz$. Il se dépose, tantôt sous la forme d'une poudre blanche cristalline, tantôt en fines aiguilles très altérables à l'air humide, insolubles dans le tétrachlorure de carbone, décomposables par l'eau avec régénération du propane-nitrile et fondant à 70-80°.

Les deux combinaisons précédentes, chauffées dans une cornue bien sèche, se décomposent, perdent du propane-nitrile, puis laissent distiller, avec une légère décomposition, au-dessus de 360°, un liquide sirupeux se prenant dans le col de la cornue en une masse cristalline grise. Ce produit, altérable à l'air humide, insoluble

dans le sulfure de carbone et décomposable par l'eau avec régénération de propane-nitrile, répond à la formule Al^2Cl^6, $C^2H^5 — CAz$ et fond à 95°.

Benzène-méthyl-nitrile (cyanobenzène, benzonitrile). — Le benzonitrile seul donne, comme les nitriles précédents, avec le chlorure d'aluminium un composé bien cristallisé, Al^2Cl^6, $4C^6H^5\text{-}CAz$, altérable à l'air humide et fondant à 75°. Il est insoluble dans le sulfure de carbone et régénère le benzonitrile lorsqu'on le traite par l'eau.

En présence de sulfure de carbone le produit obtenu répond à la formule Al^2Cl^6, $2C^6H^5\text{-}CAz$. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline, ou de longues aiguilles incolores devenant opaques dans l'air sec. Ces aiguilles, très altérables à l'air humide, légèrement solubles dans le sulfure de carbone et décomposables par l'eau, fondent à 85°.

Soumis à la distillation, les deux composés précédents, après avoir perdu du benzonitrile, fournissent, au-dessus de 360°, un liquide brunâtre se solidifiant par refroidissement en une masse à texture cristalline, insoluble dans le sulfure de carbone, altérable à l'air humide, décomposable par l'eau en fondant à 103-105°. Ce corps répond à la formule Al^2Cl^6, $C^6H^5\text{-}CAz$.

Cyanogène. — Si on fait passer un courant de cyanogène sur du chlorure d'aluminium pulvérisé, ce dernier blanchit à la surface. Par une élévatien de température, tout le chlorure brunit et se liquéfie; il y a combinaison avec un dégagement de chaleur considérable. Par refroidissement le produit se solidifie en une masse noire résineuse, décomposable avec violence par l'eau.

Chlorure de cyanogène liquide. — Le chlorure de cyanogène liquide, maintenu à 0°, dissout abondamment le chlorure d'aluminium et donne une liqueur sirupeuse difficilement cristallisable. C'est une dissolution sursaturée de la combinaison organométallique dans le chlorure de cyanogène. Si on la refroidit convenablement, elle se prend en cristaux incolores, mais la chaleur produite décompose presque immédiatement la masse avec explosion et formation de chlorure de cyanogène solide. P. ADAM.

Préparation et conductibilité électrique de nouveaux éthers cyanométhiniques ; J. GUINCHANT *(C. R.,* t. **121**, p. 71 ; voir aussi t. **120**, p. 1220). — Les nouveaux éthers ont été préparés par la méthode de M. Haller : action d'un chlorure acide sur un éther cyanacétique sodé.

1° Le *propionylcyanacétate de méthyle* (*2-méthylnitrile-3-pentanonoate de méthyle*). — Cristaux fondant à 39-40°, bouillant à 130° sous 43 millimètres ;

2° Le *butyrylcyanacétate de méthyle* (*2-méthylnitrile-3-hexanonoate de méthyle*). — Liquide incolore distillant à 135°,3 sous 25 millimètres ; cristallise en aiguilles fondant vers 0° ;

3° L'*isobutyrylcyanacétate de méthyle* (*2-méthylnitrile-4-méthyle-3-pentanonoate de méthyle*). — Cristaux d'apparance octaèdrique fondant à 36-37°, distillant à 139° sous 48 millimètres ;

4° L'*acétylcyanacétate de propyle* (*2-méthylnitrile-3-butanonoate de propyle*). — Cristaux fondant à 35°-36°, distillant à 133° sous 25 millimètres.

5° L'*acétylcyanacétate d'isobutyle*. — Liquide incristallisable à — 15°, distillant à 143° sous 32 millimètres ;

6° L'*acétylcyanacétate d'amyle*. — Liquide incristallisable à — 15°, distillant à 168° sous 46 millimètres.

Comme l'acétylacétone et comme les autres acides méthiniques, ces composés donnent avec $FeCl^3$ une coloration rouge et précipitent avec l'acétate de cuivre un sel cuprique ; ils déplacent également l'acide acétique des acétates de zinc et d'argent en donnant un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique. Les sels de soude cristallisent facilement à l'état d'hydrates qui gardent, par dessiccation dans le vide à 20°, une, deux et même trois molécules d'eau ; les sels anhydres sont d'autant plus hygrométriques que leur poids moléculaire est plus élevé.

La conductibilité électrique de ces sels les caractérise comme acides monobasiques. P. ADAM.

Action de l'aniline sur l'iodure mercureux ; Maurice FRANÇOIS (*C. R.*, t. **122**, p. 253). — 1° L'aniline agit à froid sur l'iodure mercureux ; il suffit pour observer cette action de mettre en contact l'iodure avec un grand excès d'aniline. En plaçant dans un tube à essais 10 grammes d'aniline et 0gr,50 d'iodure mercureux et agitant, on voit le protoiodure remplacé par des globules de mercure ; l'aniline contient le composé $HgI^2(C^6H^5AzH^2)^2$. L'aniline agit donc comme l'iodure de potassium ; en sa présence, l'iodure mercureux est décomposé en mercure et iodure mercurique auquel elle se combine.

A la température de l'ébullition de l'aniline, la même action s'opère avec plus d'énergie. Si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition, dans un tube, 10 grammes d'aniline et 3 grammes d'iodure mercureux, on voit après quelques instants l'iodure disparaître ; il est

remplacé par un globule net et brillant de mercure. Ces actions devraient être exprimées par l'équation suivante :

$$Hg^2I^2 + 2C^6H^5AzH^2 = HgI^2(C^6H^5AzH^2)^2 + Hg.$$

2° Si l'on emploie l'iodure mercureux en proportion plus grande encore que dans les expériences précédentes, on observe tant à froid qu'à l'ébullition que la décomposition est incomplète. L'aniline contient de l'iodure mercurique et il reste de l'iodure mercureux non décomposé mêlé de mercure métallique. C'est ce qu'on observe en employant, pour 10 grammes d'aniline, 7 grammes de protoiodure; et, cependant, l'aniline est en quantité plus que suffisante pour décomposer tout l'iodure mercureux d'après l'équation donnée plus haut.

3° Enfin, vient-on à dissoudre 10 grammes d'iodure mercurique dans 10 grammes d'aniline à une douce chaleur, on obtient une solution limpide. Si, dans cette solution, on ajoute du mercure métallique, on voit aussitôt, tant à chaud qu'à froid, le mercure se ternir, puis se transformer par agitation en protoiodure verdâtre, qui forme une couche très épaisse au fond du vase. Il se produit donc ici une action contraire de la première.

Dans le premier cas, l'iodure mercureux était décomposé en mercure et iodure mercurique au sein de l'aniline; dans le dernier, l'iodure mercurique et le mercure se combinent pour former de l'iodure mercureux. Cette formation d'iodure mercureux s'arrête, d'ailleurs, alors que la liqueur contient encore beaucoup d'iodure mercurique en solution et beaucoup de mercure libre.

En résumé, la décomposition de l'iodure mercureux par l'aniline est limitée et il en est de même de la combinaison de l'iodure mercurique et du mercure en présence de l'aniline; lorsque l'état d'équilibre est atteint, le liquide contient toujours, pour la température de l'ébullition de l'aniline (182°), 26^{gr},35 d'iodure mercurique pour 100 grammes du mélange. C'est donc la quantité d'iodure mercurique contenue dans l'aniline qui limite la décomposition et la combinaison inverse.

L'action de l'aniline sur l'iodure mercureux est comparable à celle de l'eau sur certains sels, azotate de bismuth, etc.

Cette action de l'aniline offre une application intéressante. La solution d'iodure mercurique dans l'aniline, contenant plus de 26 grammes 0/0, ne décompose pas l'iodure mercureux à 182°; on observe qu'elle le dissout assez abondamment. Il suffit donc de préparer une telle solution et de la faire agir à l'ébullition sur l'iodure mercureux pour obtenir une solution de ce dernier, solu-

tion qui déposera des cristaux d'iodure mercureux par refroidissement. On ne connaissait jusqu'ici aucun dissolvant de l'iodure mercureux.

On opère de la façon suivante : Dans un matras, on chauffe au bain de sable 500 grammes d'aniline et 250 grammes de biiodure de mercure; après dissolution de ce dernier, on ajoute 20 grammes de protoiodure de mercure. On agite fréquemment et l'on maintient l'ébullition pendant cinq minutes environ. On filtre aussitôt au papier dans une étuve chauffée à 170-180°; puis laissant le liquide dans l'étuve, on en fait tomber lentement la température en supprimant la source de chaleur. Il est utile de ne pas laisser le liquide revenir à une température inférieure à 50°, pour éviter la cristallisation du composé $HgI^2(C^6H^5AzH^2)^2$.

Pendant le refroidissement, il s'est déposé des cristaux de protoiodure; on les reçoit sur un filtre et on les lave avec un mélange d'alcool et d'éther. Le rendement est de 5gr,75 pour les quantités indiquées. L'aniline s'est colorée en rouge et est restée chargée d'iodure mercurique; on peut s'en servir de nouveau pour opérer une nouvelle dissolution du protoiodure; il suffit de la verser sur l'excès de protoiodure resté dans le matras et de porter de nouveau à l'ébullition. Le rendement en cristaux est le même. Cette expérience peut être recommencée plusieurs fois.

Une autre particularité mérite encore d'être signalée. L'excès de protoiodure resté non dissous, qui était amorphe avant l'action, se retrouve, après le chauffage, tout entier composé de très petits cristaux, fort nets, observables au microscope à un fort grossissement.

P. ADAM.

Sur certains dérivés potassiques de la quinone et de l'hydroquinone; Ch. ASTRE (*C. R.*, t. **121**, p. 326). — Les quinones réagissent sur l'ammoniaque ou les ammoniaques composées (t. **13**, p. 746), et on peut supposer que les composés ainsi formés pourraient n'être que des dérivés ammoniacaux quinoniques ayant perdu de l'hydrogène et que, par suite, la quinone pourrait donner des dérivés correspondants avec les métaux et en particulier avec le potassium.

Et d'abord, il faut remarquer que les différents dérivés ammoniacaux ou aminés quinoniques connus proviennent du remplacement de un ou deux hydrogènes de la quinone par le groupement univalent (AzHR)′; si l'on essaye de pousser plus avant la substitution, c'est sur les oxygènes quinoniques qu'elle s'effectue, ces oxygènes étant remplacés par le groupement bivalent (AzR)″.

On pouvait dès lors prévoir que la quinone donnerait naissance à des dérivés métalliques et que, dans la formation de ces dérivés, deux atomes seuls d'hydrogène de la quinone pourraient être substitués par un métal.

Action du potassium sur la quinone en solution éthérée. — En faisant agir du potassium sur un excès de quinone en solution éthérée et chauffant pendant longtemps à l'ébullition dans un appareil à reflux, on constate une vive attaque du potassium avec dégagement d'hydrogène ; en même temps, les fragments du métal alcalin se recouvrent d'une substance colorée en vert foncé, formant comme des champignons plus ou moins volumineux. Le produit ainsi formé, lavé à plusieurs reprises par décantation avec de l'éther anhydre, en évitant autant que possible le contact de l'air, a été recueilli dans une assiette poreuse, placée dans une atmosphère d'hydrogène au-dessus de l'acide sulfurique, sous une cloche à douille fixée sur une platine pneumatique, de manière à obtenir la dessiccation de la substance dans le vide et à l'abri de l'air.

Le composé obtenu est extrêmement altérable. Abandonné à l'air, i devient rapidement blanchâtre à la surface. Lorsqu'on le chauffe au bain-marie à 100°, il s'oxyde en se boursouflant et s'incinère en grande partie, en même temps qu'il répand une odeur aromatique assez agréable. Il devient incandescent au contact d'une goutte d'un acide minéral.

Les résultats de l'analyse répondent à la composition d'un corps formé par la combinaison d'une molécule d'éther et d'une molécule de quinhydrone bipotassique $\left(C^6H^3K<{}^{O}_{OH}\right)^2 C^4H^{10}O$.

Voulant éviter l'intervention du dissolvant oxygéné dans la formation du composé résultant de l'action du potassium sur la quinone, on a remplacé l'éther par de la benzine.

Action du potassium sur la quinone en solution benzénique. — Lorsqu'on fait agir du potassium sur un excès de quinone en solution benzénique, on constate que la surface du métal alcalin se colore en vert brunâtre, en même temps qu'il se dégage de fines bulles gazeuses. Si l'on opère à chaud, dans un appareil à reflux, la réaction devient assez vive et les globules métalliques fondus se recouvrent de bourgeons volumineux. On maintient l'ébullition pendant quarante-huit heures environ. Si on laisse refroidir dans une atmosphère d'hydrogène, on voit apparaître de belles aiguilles de quinhydrone, qui se redissolvent à chaud. On décante le liquide bouillant, et le produit vert brunâtre formé est lavé à plusieurs reprises, par décantation, à la benzine bouillante.

Le corps ainsi obtenu est cristallin, mais son extrême altérabilité ne permet pas de préciser sa forme cristalline. Au contact de l'air humide, il devient d'abord bleu, puis brun, et cela très rapidement. On le recueille sur des assiettes poreuses et on le dessèche dans le vide, en adoptant la disposition indiquée précédemment.

Ce corps est tellement oxydable qu'il déflagre sous le frottement. Il devient incandescent à l'air humide. L'addition d'un peu d'eau détermine instantanément, mais sans inflammation, sa transformation en un produit bleu qui brunit rapidement.

Le dosage du potassium donne des nombres correspondant à la composition d'une quinhydrone bipotassique substituée dans un des noyaux :

$$\underset{\displaystyle \text{OK}}{\overset{}{C^6H^3K}}\text{-O-O-}\underset{\displaystyle \text{OK}}{C^6H^4}.$$

Action du potassium sur l'hydroquinone en solution éthérée. — A chaud, au réfrigérant ascendant, le potassium se recouvre d'un corps blanc cristallin, se détachant facilement. Ce composé, très altérable, bleuit, puis devient blanc grisâtre à l'air sec. Dans l'air humide, il se colore en bleu, puis en blanc grisâtre, et se transforme finalement en un produit brun noir soluble dans l'eau. Ce produit, analysé, donne des nombres se rapportant à la formule $C^6H^4{<}{}^{OK}_{OH}.C^6H^4{<}{}^{OH}_{OH}.$

P. ADAM.

De la fixation de l'iode par l'amidon de pomme de terre; Gaston ROUVIER (*C. R.*, t. **120**, p. 1179). — Pour faire suite à ses travaux sur la fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz (t. **7**, p. 272 et 678; t. **11**, p. 64 et 186), l'auteur a étudié la même réaction sur l'amidon de pomme de terre. Il a obtenu les résultats suivants :

1° La teneur centésimale maximum en iode fixé, obtenue en présence d'un très grand excès de ce corps, a été trouvée égale à 18,6, moyenne d'un grand nombre d'expériences concordantes. On n'a d'ailleurs tenu compte, comme dans les recherches précédentes, que de l'iode qui, avant la fixation, était à l'état d'iode libre, et qui, après la fixation, était resté susceptible de réagir sur l'hyposulfite de soude. Avec les amidons de blé et de riz, la teneur maximum moyenne avait été de 19,6.

2° Si l'on détermine la quantité d'iode exactement nécessaire pour transformer en iodure tout l'amidon contenu dans une solution déterminée, la teneur centésimale en iode du produit ainsi

obtenu est, en moyenne, de 13,5. Avec les amidons de blé et de riz, cette teneur est toujours très voisine de 8,9.

3° Si l'on fait croître progressivement la quantité d'iode ajoutée à un même poids d'amidon, les autres circonstances du phénomène restant les mêmes, la teneur en iode va en croissant jusqu'à une teneur voisine de 18,6. Mais les variations, comme il était facile de le prévoir d'après les faits précédents, sont moins rapides qu'avec les amidons de blé et de riz.

En résumé, tandis que les amidons de blé et de riz, fournis par la même famille végétale, se comportent en présence de l'iode de la même manière, l'amidon de pomme de terre, fourni par une famille très éloignée, se comporte d'une manière toute différente.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Microbiologie du distillateur, ferments et fermentation; par **M. P. GUICHARD,** ancien chimiste de distillerie. Un volume in-18 jésus de 392 pages avec 106 figures et 38 tableaux. Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, près du boulevard Saint-Germain, à Paris. — Prix du volume cartonné, 5 fr. Ce volume fait partie de l'*Encyclopédie de Chimie industrielle.*

Ce volume est divisé en sept parties. La première est consacrée à l'historique des fermentations; la deuxième à l'étude des matières albuminoïdes; la troisième aux ferments solubles, diastases, zymases ou enzymes; la quatrième aux ferments figurés et en particulier aux levures; la cinquième aux fermentations; la sixième à la composition et à l'analyse industrielle des matières fermentées, malt, moûts, drèches, etc.

Enfin, la septième partie contient les divers tableaux ou tables auxquels le distillateur peut avoir besoin de recourir : table de la force réelle des spiritueux, table du poids réel d'alcool pur, table des richesses alcooliques, etc.

La *Microbiologie du distillateur* de M. Guichard avait été précédée, il y a quelques mois, par la publication de la *Chimie du distillateur*. L'*Industrie de la distillation*, qui paraîtra sous peu, fera de ces trois volumes un *Traité complet de distillerie.*

Les ouvrages publiés jusqu'à ce jour sur ce sujet ne contiennent que des documents incomplets ou faux, par suite des progrès incessants de la chimie.

Placé pendant longtemps à la tête du laboratoire d'une grande fabrique de levure, M. Guichard a pu apprécier les besoins de cette grande industrie, et le traité qu'il publie aujourd'hui y donne satisfaction, en mettant à la portée des industriels, sous une forme simple quoique complète, les travaux les plus récents des savants français et étrangers.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 NOVEMBRE 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Henryck ARCTOWSKI, 32, rue d'Harscamp, Liège, présenté par MM. FRIEDEL et SPRING ;

M. E. LIOTARD, pharmacien de 1re classe, 2, rue de France, à Nice, présenté par MM. BÉHAL et CHOAY ;

M. BRIONES, professeur de chimie analytique à l'Université de Santiago (Chili), présenté par MM. POULENC et BÉHAL ;

M. MANCEAU, professeur au collège d'Épernay, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL :

M. le Dr SOUSA GOMÉS, professeur de chimie à l'Université de Coïmbra (Portugal), présenté par MM. FRIEDEL et FERREIRA DA SILVA.

Ont été proposés pour être membres résidents :

M. Ernest ROBERT, chimiste de la maison Hardy Milori, 261, rue de Paris, à Montreuil (Seine), présenté par MM. HATTON et H. SUILLIOT ;

M. DEFERT, 89, rue de Grenelle, présenté par MM. FRIEDEL et RIBAN.

La Société a reçu aux dates des 6 et 14 août, deux plis cachetés déposés par la société, les Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse, et, à la date du 10 août, deux plis cachetés déposés par MM. ARNOULT (Ernest) et MORITZ (René), 41, rue Denfert-Rochereau.

M. le Président annonce que la Société s'est fait représenter aux obsèques de son ancien président, M. Pasteur, et il ajoute que la Société a reçu à ce propos de la Société chimique américaine la lettre suivante :

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

NEW YORK SECTION

Office of the Secretary, 127, Pearl St.

New-York, octobre 1895.

A Monsieur le Secrétaire de la Société chimique de Paris.

Les chimistes des États-Unis ont appris, avec les plus profonds regrets, la douloureuse perte qu'a subie le monde scientifique entier, et tout particulièrement la chimie française, dans la mort si récente de Louis PASTEUR, cet homme illustre qui a enrichi la science pure et appliquée, la chimie autant que la médecine et l'hygiène, des dons merveilleux de son génie, de sa sagacité et de sa persévérance.

La prochaine séance de l'American Chemical Society est encore bien éloignée; aussi la section de New York, en séance le 4 octobre, s'est-elle crue autorisée et même obligée de parler, non seulement en son propre nom, mais encore en celui de toute la fraternité chimique américaine, pour témoigner la profonde admiration qu'a toujours excitée ici le génie de Pasteur, et la reconnaissance de toutes les classes du peuple pour l'amélioration que ses travaux ont apportée à la santé et à l'hygiène publiques, et pour exprimer notre sympathie dans leur deuil à nos confrères français, aux amis et aux proches du grand savant décédé.

Que la Société chimique de Paris veuille bien accepter pour elle-même, ainsi que pour toute la science française, l'assurance de notre condoléance. Nous y joignons les vœux les plus sincères pour l'amitié internationale des admirateurs et des bénéficiaires du génie de Louis Pasteur.

Au nom de la Section :

DURAND WOODMANN, *Secrétaire.* PETER T. AUSTEN, *Président.*

M. le Président remercie au nom de la Société chimique l'American Chemical Society de son témoignage de sympathie.

M. MAQUENNE présente à la Société le portrait de M. Rigout, l'un des bienfaiteurs de la Société, destiné à figurer dans la salle des séances.

M. FREUNDLER a dédoublé l'acide dioxystéarique correspondant à l'acide oléique, au moyen de la strychnine. Le sel de l'acide gauche est moins soluble dans l'alcool que le sulfate de strychnine, tandis que le sel de l'acide droit est plus soluble.

Le pouvoir rotatoire des éthers éthyliques est très faible ($[\alpha]_D = +2°,1$) et ne permet pas de différencier suffisamment les acides actifs dérivés de l'acide oléique et de l'acide élaïdique.

M. Freundler a étudié la variation du pouvoir rotatoire dans la série des dichloracétyltartrates de méthyle, éthyle, etc. Il a constaté que la présence de l'atome de chlore a pour effet l'apparition de nombreuses anomalies, probablement par suite d'attractions ou de répulsions entre le chlore et les radicaux CH^3, C^2H^5, etc. La fonction a donc une influence prépondérante sur la variation de $[\alpha]_D$.

M. Moureu a préparé synthétiquement le méthyleugénol en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le vératrol, en présence de poudre de zinc; il a démontré ainsi que l'eugénol était un allylgaïacol, constitution qui lui avait été attribuée jusqu'ici non pas expérimentalement, mais par exclusion.

M. G. Urbain a condensé l'aldéhyde isobutyrique par des dissolutions alcooliques de soude très étendues; il a obtenu ainsi les corps déjà préparés par M. Fossek en traitant la même aldéhyde par l'acétate de soude en tubes scellés. Il a démontré que le diisobutyraldéhyde est le diméthyl-2.-hexane-ol-3-one-4. Il a montré qu'en évitant toute élévation de température, en présence d'alcali, on obtient le triméthyl-2.2.4-pentane-ol-3-ol-1.

M. Wyrouboff rappelle qu'il a décrit dernièrement un nouveau corps, le tartrate neutre de rubidium, doué du double pouvoir rotatoire. Ce corps lui paraît d'un intérêt théorique considérable, d'une part parce que c'est le premier dans lequel on puisse obtenir un rapport précis entre le pouvoir de la solution et celui des cristaux, qui ne présentent aucune des anomalies constantes dans les autres substances de ce genre.

D'autre part, le tartrate de rubidium présente cette particularité remarquable d'avoir en solution et en cristaux des rotations inverses.

On avait admis jusqu'ici que le sens de la rotation dans les cristaux dépendait du sens de la rotation moléculaire, et les deux ou trois exemples qu'on connaissait (sulfate de strychnine, camphre de matico) donnaient raison à cette manière de voir. Or, dans un récent mémoire, M. Traube trouve que cette particularité du tartrate de rubidium n'offre rien d'extraordinaire, « le sens de la rotation, dit-il, changeant très souvent pour un même corps avec le dissolvant, avec la nature des substitutions et l'état d'agrégation ». Il oublie qu'il s'agit ici d'un même corps et d'un même dissolvant; il oublie aussi que, dans un mémoire antérieur (*Zeit. f. Kryst.*, 1894, p. 50), il avait formellement déclaré que le sens de la rotation *devait nécessairement* être le même que celui de la solution.

La vérité est que l'exemple du tartrate de rubidium est fort gênant pour les théories chimiques actuelles du pouvoir rotatoire, car il montre que le sens de la rotation ne dépend nullement de la constitution chimique.

M. Friedel présente une note de M. Manceau sur le dosage du tannin dans les vins.

La Société a reçu :

Du ministère de l'Instruction publique : l'*Ancienne Académie des sciences, les Académiciens, 1666-1793;* par M. Ernest Maindron ;

Un volume intitulé : *Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux ;*

Un opuscule de M. Rayet intitulé : *Observations pluviométriques et thermométriques faites dans le département de la Gironde ;*

Deux volumes de l'*United states geological survey*, publiés sous la direction de M. J. W. Powell ;

Un opuscule de M. Antonio de Gordon y de Acosta intitulé : *Discours lu devant le collège pharmaceutique de la Havane, le 29 septembre 1895.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 185. — Préparation du nitrate de méthyle ; par M. DELÉPINE.

La préparation du nitrate de méthyle par les méthodes où l'emploi de la chaleur est recommandé n'est pas toujours sans danger. Le procédé que je propose est celui de M. Champion modifié (1) : il permet en peu de temps de se procurer le nitrate de méthyle, sans aucun danger et dans des conditions faciles à réaliser.

On prend, d'une part, 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré que l'on mêle dans un matras avec 150 centimètres cubes d'acide nitrique pur à 36° ; on refroidit à 12° environ ; d'autre part, 50 centimètres cubes d'acide sulfurique sont ajoutés, peu à peu, à 150 centimètres cubes d'alcool méthylique à 98-99 0/0 en

(1) *C. R.*, 1874, t. 78, p. 1150.

prenant la précaution d'agiter vivement le matras sous un filet d'eau froide pour éviter tout échauffement : la température finale doit être de 12 à 14°. Le mélange sulfométhylique achevé est ensuite ajouté, peu à peu, au mélange sulfonitrique, en refroidissant comme précédemment. Le dégagement de chaleur est d'ailleurs très faible, et il est facile de rester au-dessous de 15°. Quand toute la liqueur a été versée, on transvase la totalité dans un vase de forme haute de 1 litre, on ajoute d'un seul coup 100 centimètres cubes d'acide sulfurique et on agite vivement avec une baguette de verre : la température s'élève de 20° environ et en quelques minutes tout l'éther vient surnager. Dès que sa masse n'augmente plus sensiblement, on le verse dans un entonnoir à robinet et on le fait tomber dans un flacon contenant un peu d'eau. Il n'y a plus qu'à laver le produit avec un alcali dilué, à le sécher et à le rectifier pour l'avoir pur : il distille presque en totalité à 66°.

Les points utiles à observer sont les suivants : préparer la solution sulfométhylique juste pour le moment de l'emploi ; attendre seulement quelques minutes pour la séparation de l'éther, provoquée par l'addition de l'acide sulfurique, et noyer les liquides acides résiduels, car ils ne tardent pas à dégager d'abondantes et incommodantes vapeurs nitreuses.

Le rendement pour la dose de 150 centimètres cubes d'alcool, indiquée ci-dessus, a été de 86 centimètres cubes d'éther brut ; avec un litre d'alcool fractionné en quatre doses de 250 centimètres cubes, j'ai eu 560 centimètres cubes d'éther, en l'espace d'une heure : les mélanges sulfonitriques étaient préparés en premier lieu, puis les mélanges sulfométhyliques un à un.

En somme, ce procédé diffère de celui de M. Champion par l'emploi d'acide nitrique à 36° au lieu d'acide à 48° et par l'addition finale d'acide sulfurique qui, probablement par l'élévation de température produite, provoque la séparation presque instantanée de l'éther. Comme le sien, il permet d'opérer à la température ordinaire et sur d'assez fortes quantités ; toutefois, il est commode et plus prudent de ne pas opérer sur des fractions correspondant à plus de 250 centimètres cubes d'alcool, faciles à bien refroidir.

(Travail fait au laboratoire de M. Prunier.)

N° 186. — Sur les substitutions nitrées ; par MM. C. MATIGNON et DELIGNY.

L'étude de l'énergie mise en jeu au moment de l'introduction de radicaux alcooliques dans une molécule quelconque a montré

que cette énergie, pour un radical déterminé, était très sensiblement indépendante de la complexité de la molécule et des fonctions nombreuses et variées qu'elle pouvait présenter, le facteur principal de la variation se trouvant être l'atome qui sert de liaison au radical substitué (1). Par exemple, la substitution du radical CH^3, avec liaison au carbone, augmente la chaleur de combustion d'environ 155-156 calories; si la liaison se fait par l'azote, cette variation correspond à 163-165 calories, et enfin, dans le cas de liaison à l'oxygène, on trouve la valeur de 170 calories.

La même relation paraît subsister pour un radical quelconque, comme le montre l'étude des substitutions nitrées (2).

Pour pousser plus loin la généralisation de la loi précédente, il importe d'examiner ce que devient la variation de l'énergie de la molécule chimique quand on fait varier simultanément la nature du radical substitué et celle de l'atome qui sert de liaison. Des études poursuivies actuellement sur les mercaptans et les sulfures permettront de répondre au cas particulier de la substitution de radicaux alcooliques liés par l'atome de soufre; d'autres recherches entreprises sur les dérivés nitrosés nous montreront prochainement ce que devient la loi pour le radical AzO.

L'extension de la relation au groupement AzO^2 nous a paru reposer sur un nombre de données insuffisantes, et pour asseoir plus solidement les déductions qui viendront plus tard, il nous a paru urgent d'effectuer de nouvelles études sur les corps nitrés. La présente note se rapporte à des corps contenant le groupement AzO^2, lié à la molécule par le carbone; elle a pour but de montrer que l'introduction de ce radical dans une molécule lui donne une variation de chaleur de combustion constante, indépendante de cette molécule elle-même. Cette loi a été énoncée depuis longtemps déjà par M. Berthelot (3) comme conséquence de ses recherches et de celles de MM. Troost, Sarrau et Vieille sur le même sujet; mais comme ces recherches portent surtout sur des carbures nitrés, il était utile d'effectuer des déterminations sur des corps à fonctions très variées.

Tous les corps sur lesquels nous avons opéré ont été purifiés

(1) C. Matignon, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. **28**, p. 498 à 512; *Comptes rendus*, t. **113**, p. 550; t. **116**, p. 642; t. **119**, p. 78; *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. **9**, p. 562. — Berthelot, *Comptes rendus*, t. **119**, p. 79.

(2) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. **2**, p. 9. — Matignon, *Comptes rendus*, t. **114**, p. 1197.

(3) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. **2**, p. 9.

par des cristallisations répétées dans différents dissolvants; chaque nombre est la moyenne de trois déterminations :

	Chaleur de combustion	
	à vol. constant.	à pr. constante.
Orthonitrophénol	688,6	688,2
Paranitrophénol	689,5	689,1
Acide orthonitrobenzoïque	731,1	730,4
— métanitrobenzoïque	727,7	727,0
— paranitrobenzoïque	729,6	728,8
Paranitroacétanilide	969,2	968,9
Nitrobenzaldéhyde	801,2	800,3

Les valeurs obtenues pour les acides nitrobenzoïques concordent avec la valeur déduite directement par M. Berthelot de l'action de l'acide nitrique sur l'acide benzoïque.

Comparons maintenant les chaleurs de combustion à pression constante avec celle des corps où est effectuée la substitution; les corps comparés étant, bien entendu, pris sous le même état physique, nous obtenons le tableau suivant :

	Chaleur de combustion.	Différence.
Orthonitrophénol solide	688,2	44,3
Phénol solide	732,5	
Paranitrophénol solide	689,1	43,4
Phénol solide	732,5	
Acide orthonitrobenzoïque solide	730,4	44,0
— benzoïque solide	774,4	
— métanitrobenzoïque solide	727,0	47,4
— benzoïque solide	774,4	
— paranitrobenzoïque solide	728,8	45,5
— benzoïque solide	774,4	
— paranitroacétanilide solide	968,9	47,9
— acétanilide solide	1016,3	
Nitrobenzaldéhyde	841,7	41,4
Benzaldéhyde	800,3	

1° Les isomères de position, comme on l'a toujours trouvé jusqu'ici, ont la même chaleur de combustion, aux erreurs d'expériences près; il suffit donc, dans ces études thermiques, d'opérer sur un seul des trois termes : ortho, méta ou para;

2° En laissant de côté la dernière différence, qui s'éloigne légèrement des précédentes, mais se trouve nécessairement trop faible, car la chaleur de combustion de la benzaldéhyde n'a été déterminée jusqu'ici que par les anciennes méthodes donnant toujours

une combustion incomplète, on trouve que ces différences oscillent autour de 45 calories et sont sensiblement constantes; par conséquent à peu près indépendantes de la fonction du corps où l'on effectue la substitution. L'équation génératrice de ces corps nitrés, déduite de la valeur moyenne, 45 calories, obtenue plus haut, conduit au dégagement thermique de 36^{cal},7

$$RCH + AzO^3H \text{ liq.} = RCAzO^2 + H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +36^{cal},7$$

c'est-à-dire exactement au nombre trouvé par MM. Berthelot, Troost et Hautefeuille, Sarrau et Vieille pour les carbures nitrés et l'acide picrique.

(Institut de chimie de Lille, laboratoire de chimie générale.)

N° 187. — Sur les produits de condensation de l'aldéhyde isobutyrique; par M. G. URBAIN.

I. — Si l'on mélange l'aldéhyde isobutyrique avec son poids d'une dissolution alcoolique de soude à 5 0/0, on constate une réaction vive : le mélange jaunit, la température s'élève, et si l'on n'a soin de refroidir et de ne verser que goutte à goutte la dissolution de soude dans l'aldéhyde, le mélange peut entrer en ébullition.

Après avoir attendu 12 heures pour laisser à la réaction le temps de se compléter, on chasse l'alcool au bain-marie, on lave à l'eau à plusieurs reprises l'huile insoluble pour enlever la soude et les sels et on distille.

Si l'on distille à l'air pour séparer les parties volatiles et inaltérables dans ces conditions, les parties les plus lourdes se décomposent partiellement. Il est préférable de distiller directement dans le vide en prenant toutes les précautions nécessaires pour condenser les premières vapeurs.

Dans cette première distillation, la pression étant environ de 15 millimètres de mercure, on sépare grossièrement le liquide en trois portions :

1° Jusqu'à 110°.

2° De 110° à 150°.

3° Au-dessus de 150°.

La première portion peut être fractionnée à l'air. On obtient ainsi très peu d'un corps bouillant vers 140°, c'est l'aldane déjà obtenue par M. Fossek (1) en traitant l'aldéhyde isobutyrique par des solutions d'acétate de soude en tubes scellés.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 2, p. 164.

Ce corps qui s'oxyde très facilement à l'air pour donner un acide $C^8H^{14}O^2$ doit être considéré comme le triméthyl-2.2. 4-pentène-3-al-1.

$$\begin{array}{c} \phantom{CH^3\text{-}C=CH\text{-}}CH^3\phantom{\text{-}CHO.} \\ \phantom{CH^3\text{-}C=CH\text{-}}|\phantom{\text{-}CHO.} \\ CH^3\text{-}C=CH\text{-}C\text{-}CHO. \\ \phantom{CH^3\text{-}}|\phantom{=CH\text{-}}|\phantom{\text{-}CHO.} \\ \phantom{CH^3\text{-}}CH^3\;\;CH^3\phantom{\text{-}CHO.} \end{array}$$

La seconde portion du produit brut donne au fractionnement dans le vide un liquide bouillant de 125 à 130° sous la pression de 14 millimètres de mercure.

Ce corps ayant pour formule $C^8H^{16}O^2$ a été brièvement décrit par M. Fossek sous le nom de diisobutyraldéhyde.

Je me suis proposé d'établir sa constitution. Il se combine au bisulfite de sodium et réduit le nitrate d'argent avec formation de miroir. Il ne s'altère pas au contact de l'air et fournit par oxydation de l'acide isobutyrique (1).

Traité par le chlorure d'acétyle, il m'a donné un éther monoacétique bouillant à 230-235.

En voici l'analyse :

	gr
Matiére employée	0,2683
H^2O	0,235
CO^2	0,6315

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	9.72	9.68
C	64.17	64.51

La diisobutyraldéhyde est donc un aldol.

Il restait à déterminer s'il avait une fonction aldéhydique ou cétonique.

Je l'ai traité en solution éthérée par le sodium et j'ai obtenu ainsi en proportion presque théorique un corps très bien cristallisé répondant à la formule $C^8H^{18}O^2$. Voici l'analyse :

	gr
Matière employée	0,2818
Eau	0,317
CO^2	0,6786

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	12.48	12.33
C	65.67	65.75

(1) *Loc. cit.*

Ce corps fond à 51°, distille à 125° sous la pression de 14 millimètres de mercure. Il est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et l'eau.

Ce composé est de tous points identique au glycol obtenu par M. Fossek en traitant l'aldéhyde isobutyrique par la potasse alcoolique (1).

Cet auteur lui attribue la constitution :

$$\begin{array}{cccc} CH^3\text{-}CH & \text{—}CH & \text{—}CH & \text{—}CH\text{-}CH^3 \\ | & | & | & | \\ CH^3 & OH & OH & CH^3 \end{array}$$

Diméthyl-2.5-hexanediol-3.4.

parce qu'il fournit par oxydation de l'acide isobutyrique et ne contient pas de ce fait de fonction alcoolique primaire, et surtout parce que son éther iodhydrique donne par la potasse un carbure C^8H^{16} qui fixe deux atomes de brome. Ce carbure éthylénique ne peut avoir d'autre constitution que celle représentée par le schema

$$\begin{array}{ccc} CH^3\text{-}CH & \text{-}CH{=}CH\text{-} & CH\text{-}CH^3 \\ | & & | \\ CH^3 & & CH^3 \end{array},$$

ce qui justifie la formule attribuée au diméthylhexanediol ; la diisobutyraldéhyde donc est le diméthyl-2.5-hexane-ol-3-one-4. Son oxime bout à 133-135 sous la pression de 13 millimètres de mercure.

Les dernières portions du produit brut contiennent un troisième corps bouillant vers 180° sous la pression de 14 millimètres et cristallisant à la longue. Je n'ai pas encore entrepris l'étude de ce corps.

II. — Si l'on évite dans la préparation toute élévation de température et si l'on a soin d'éliminer la soude par un courant d'acide carbonique avant de chasser l'alcool au bain-marie, on obtient à 95° sous la pression de 14 millimètres une huile absolument incolore.

Ce corps répond également à la formule d'un aldol. En voici l'analyse :

	gr
Matière employée	0,2880
H^2O	0,2885
CO^2	0,7006

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	11.12	11.11
C	66.33	66.66

(1) Fossek, *Monatshefte für Chemie*, t. 3, p. 622.

Son poids moléculaire, déterminé par la méthode de Raoult [160 dans l'acide acétique], diffère du chiffre théorique 144 dans les limites d'erreurs que comporte la méthode.

Ce corps réduit le nitrate d'argent et s'altère au contact de l'air. Isomère du diméthylhexanolone il ne peut être que le triméthyl-2.2.4-pentane-ol-3-al-1.

```
                         CH³
                          |
CH³-CH—CH—C-CHO.
      |      |      |
   CH³   OH   CH³
```

Je me suis proposé toutefois de vérifier sa constitution. Réduit en solution éthérée par le sodium, il m'a fourni un corps ayant pour formule $C^8H^{18}O^2$ dont voici l'analyse :

	gr
Matière employée........................	0,187
H^2O....................................	0,207
CO^2....................................	0,453

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H..........................	12.34	12.33
C..........................	66.06	65.75

Les rendements sont mauvais parce que le triméthylpentanolal est éminemment altérable au contact des alcalis. En effet, chauffé au bain-marie avec son poids de la même dissolution alcoolique de soude qui a servi à sa préparation, il donne du triméthylpentenal et de la diméthylhexanolone. Ce qui explique pourquoi on ne l'obtient pas dans le premier mode de préparation.

L'isomère du diméthylhexanediol doit être considéré comme le triméthylpentanediol (2.2.4.3.1).

Il donne en effet par l'anhydride acétique en tubes scellés un éther diacétique bouillant à 110-115. Voici les chiffres de sa combustion :

	gr
Matière employée........................	0,162
H^2O....................................	0,142
CO^2....................................	0,3735

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H..........................	9.72	9.56
C..........................	62.87	62.60

Le triméthylpentanolal, traité par l'anhydride acétique en tubes scellés, donne lui-même un éther monoacétique bouillant à 200-210.

Toutefois, je n'ai pu l'obtenir à l'état de pureté parce qu'il s'oxyde rapidement à l'air. Les différentes combustions que j'en ai faites m'ont toujours donné des chiffres trop faibles et toujours décroissants.

Il résulte des réactions précédentes que l'isomère de la diméthylhexanolone a bien la constitution que la théorie faisait prévoir.

La seconde partie de ce travail donne le mécanisme de l'action, étudiée par M. Fossek, de la potasse alcoolique concentrée sur l'aldéhyde isobutyrique. Cet auteur obtenait le diméthylhexanediol et l'acide $C^8H^{16}O^3$. Le premier résulte de l'hydrogénation de la diméthylhexanolone, le second de l'oxydation du triméthylpentanolal.

Il est en effet logique qu'un corps à la fois oxydant et réducteur comme la potasse alcoolique agisse sur le mélange de l'aldéhyde et de la cétone qui se forment dans la première phase de la réaction en oxydant de préférence l'aldéhyde et en hydrogénant la cétone.

N° 188. — Dédoublement de l'acide dioxystéarique ; par M. P. FREUNDLER.

On connait aujourd'hui deux acides dioxystéariques répondant à la formule

$$CH^3.(CH^2)^7.CHOH.CHOH.(CH^2)^7.CO^2H$$

qui s'obtiennent l'un à partir de l'*acide oléique* [Gröger, *D. ch. G.*, t. **18**, p. 1268 ; Saytzeff, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **34**, p. **304**], l'autre à partir de l'*acide élaïdique* (Saytzeff, *loc. cit.*, p. 315).

La formule ci-dessus renferme deux carbones asymétriques ; elle admet par conséquent, d'après les principes stéréochimiques, quatre isomères qui seront inverses deux à deux et constitueront deux racémiques bien distincts.

Ces acides dioxystéariques s'obtiennent par fixation de deux oxhydryles sur l'acide correspondant non saturé (oléique ou élaïdique). Or, cette fixation peut se faire de deux façons, sur chaque acide en donnant naissance à *deux inverses* (voy. l'art. ÉLAÏDIQUE, 2e Suppl. au *Dictionnaire de Würtz*). Par raison de symétrie, il se formera autant d'un inverse que de l'autre, et par conséquent on devra obtenir *un racémique ;* mais le racémique dérivé de l'acide oléique sera différent de celui dérivé de l'acide élaïdique (voy. les schémas de l'art. ÉLAÏDIQUE).

Pour compléter la vérification du raisonnement qui précède, j'ai

cherché à dédoubler les acides dioxystéariques, de façon à caractériser les quatres acides actifs par leur pouvoir rotatoire. Je n'ai atteint qu'en partie le but proposé, en ce sens que j'ai réussi à scinder l'acide dioxystéarique fusible à 131° (dérivé de l'acide oléique); mais les acides actifs ont un pouvoir rotatoire si faible, et leurs dérivés sont si peu solubles dans les divers dissolvants, qu'une différenciation absolue par le pouvoir rotatoire devient chose très difficile. Aussi ai-je renoncé à poursuivre mon travail sur l'acide élaïdique.

Pour dédoubler l'acide dioxystéarique, j'ai employé la strychnine qui convient en général dans le cas des oxyacides.

La préparation du dioxystéarate de strychnine présente quelques difficultés, car d'une part l'acide dioxystéarique est insoluble dans tout, sauf dans l'alcool bouillant, et la strychnine est très peu soluble dans tous les dissolvants. Après quelques tâtonnements, je suis arrivé au procédé suivant qui m'a donné de bons résultats.

L'acide dioxystéarique est transformé d'abord en *sel de potassium*. Celui-ci se présente sous forme de grains cristallins insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud. On chauffe ensuite une solution alcoolique bouillante de dioxystéarate de potassium avec du sulfate de strychnine cristallisé en excès; ce dernier se dissout peu à peu en subissant immédiatement une double décomposition, et la liqueur se trouble par suite de la précipitation de sulfate de potasse; on ne peut pas remplacer le dioxystéarate de potassium par celui de baryum qui est insoluble dans l'alcool et dans l'eau.

Lorsque la réaction est terminée, c'est-à-dire au bout d'une demi-heure de chauffe, on filtre et on abandonne la liqueur à la cristallisation. Si l'on a opéré à une dilution convenable (150^{cc} d'alcool absolu pour 10 gr. d'acide), la séparation des deux sels de strychnine s'effectue d'une façon très nette et presque parfaite.

On obtient d'abord un dépôt de paillettes nacrées. C'est le sel de l'acide gauche. Puis si l'on concentre la liqueur, on voit apparaître les longues aiguilles du sulfate de strychnine, et enfin, lorsque celles-ci ne se montrent plus, il se forme un dépôt granuleux, cristallin, beaucoup plus soluble : c'est le sel de l'acide droit.

La séparation est aussi nette qu'on peut le désirer, car si l'on fait recristalliser chaque fraction séparément, le sel qui se dépose en premier fournit un acide de même pouvoir rotatoire que la fraction primitive. Le sel de l'acide droit est donc moins soluble dans l'alcool, et le sel gauche est plus soluble que le sulfate de strychnine.

L'acide dioxystéarique peut être facilement régénéré à partir du sel de strychnine : on décompose une solution alcoolique de ce dernier par l'acide chlorhydrique concentré, on essore le précipité et on le lave plusieurs fois avec de l'eau bouillante, de façon à éliminer complètement toute trace de strychnine.

L'acide dioxystéarique, de même que ses sels, est extrêmement peu soluble dans tous les dissolvants à la température ordinaire. Ses éthers sont déjà plus solubles et se prêtent par conséquent mieux aux déterminations optiques. On les obtient facilement par éthérification au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'éther éthylique dérivé du sel de strychnine le moins soluble cristallise en paillettes blanches fusibles à 98-99°, insolubles dans l'eau (1).

Pouvoir rotatoire en solution alcoolique.

Substance dissoute 1gr,2536 dans 30cc d'alcool à 90 0/0.

$l = 3$; $\alpha = -16'$; $[\alpha]_D = -2°,1$.

Le *sel de strychnine* correspondant répond sensiblement à la formule $C^{18}H^{36}O^4,C^{21}H^{22}Az^2O^2,2,5H^2O$ et cristallise dans l'alcool dilué en grandes paillettes nacrées insolubles dans l'eau, fusibles à 128-130°.

Combustion.

	gr
Substance employée	0,3104
CO^2	0,7640
H^2O	0,2715

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{39}H^{58}O^6Az^2.2,5H^2O$.
C	67.13	67.33
H	9.72	9.07

L'éther éthylique dérivé de l'acide soluble est absolument semblable à l'isomère.

Combustion.

	gr
Substance employée	0,1862
CO^2	0,4270
H^2O	0,1793

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{40}O^4$.
C	69.24	69.55
H	11.87	11.67

(1) M. Juillard a décrit récemment un acide dioxystéarique naturel, mais sans indiquer s'il est actif. D'après son point de fusion et ses propriétés, cet acide ne paraît pas être identique à l'acide de M. Saytzoff.

Pouvoir rotatoire déterminé en solution alcoolique.

Substance dissoute 1gr,2584 dans 30cc.

$l = 3$; $\alpha = +12'$; $[\alpha]_D = +1°,6$.

Ces chiffres de $[\alpha]_D$ ne sont évidemment qu'approximatifs, étant donnée la grande dilution à laquelle j'ai dû opérer à cause du peu de solubilité des éthers.

Néanmoins, il est absolument certain que l'acide dioxystéarique obtenu à partir de l'acide oléique est un racémique, ainsi que le prévoit la théorie, et il est intéressant de voir que les méthodes de dédoublement de Pasteur s'appliquent encore à des composés aussi élevés dans la série, que l'acide dioxystéarique.

Enfin, j'ajouterai que la faible valeur trouvée pour $[\alpha]_D$ est tout à fait en concordance avec la théorie de M. Guye. Dans l'acide dioxystéarique, deux des masses sont très lourdes, elles doivent donc attirer fortement le centre de gravité du tétraèdre vers l'arête qui les joint, et par conséquent vers le plan primitif de symétrie qui passe par cette arête.

Avant d'entreprendre le dédoublement de l'acide dioxystéarique, j'avais tenté la même expérience sur l'acide dibromostéarique, mais j'y ai renoncé, parce que presque tous les dérivés de ce dernier sont incristallisables.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences.)

N° 189. — Sur quelques éthers tartriques chlorés, par M. P. FREUNDLER.

Les principales exceptions à la loi du produit d'asymétrie sont fournies jusqu'ici par les composés cycliques et par les corps actifs qui renferment un atome de chlore, de brome ou d'iode relié directement au carbone asymétrique. Ces derniers ont été étudiés spécialement par M. Le Bel (*Bull. Soc. Chim.*, t. **9**, p. 674) et M. Walden (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1287).

Il résulte des recherches de ces deux savants, que le chlore en particulier exerce une action essentiellement variable sur le pouvoir rotatoire, action qui dépend en première ligne de la nature des groupements voisins. Il semble en somme, et M. Le Bel insiste sur ce fait, que le principe de la liaison mobile doive être mis complètement de côté; l'équilibre du système étant dès lors régi par des attractions, des répulsions et même simplement des calages statiques.

Dans le cas où le chlore (ou le brome) n'est pas rattaché directement au carbone asymétrique, en particulier dans le cas de la chloracétine du propylglycol (Le Bel), les anomalies semblent disparaître. Toutefois, les dérivés de ce type sont encore trop peu nombreux pour qu'on puisse en tirer des conclusions générales. Aussi ai-je étudié quelques éthers de l'acide tartrique dans lesquels les oxhydryles sont éthérifiés par l'acide monochloracétique. J'ai renoncé à préparer les éthers des acides bromacétique et dichloracétique qui sont par trop difficiles à purifier.

Dichloracétyltartrates

$$\begin{array}{l} CO^2R \\ | \\ CH.OCOCH^2Cl \\ | \\ CH.OCOCH^2Cl \\ | \\ CO^2R \end{array}.$$

— Les dichloracétyltartrates se préparent facilement en chauffant les tartrates alcooliques avec un léger excès de chlorure de chloracétyle soit au bain d'huile à 160-170° pendant une journée, soit en tube scellé, à la même température, pendant quatre heures.

Le produit est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau, repris par l'éther, séché et distillé sous pression réduite.

Ces éthers chlorés n'ont pas de propriétés spéciales, ils se rapprochent surtout des diphénylacétyltartrates et des diphénylpropionyltartrates.

Le *dichloracétyltartrate de méthyle* est un liquide extrêmement sirupeux qui distille vers 187-190° sous 14 millimètres. Sa densité est égale à 1,409 à 18°.

Dosage du chlore.

	gr
Substance employée	0,6290
Cl	0,1369

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^8Cl^2$.
Chlore	21.76	21.45

Pouvoir rotatoire mesuré sur l'éther liquide.

$$l = 0,5; \quad d = 1,409; \quad \alpha = +2°26'; \quad [\alpha]_D = +3°,5.$$

Le *dichloracétyltartrate d'éthyle*, un peu plus fluide que le pré-

cédent, distille vers 195-197° sous 12 millimètres. Densité à 15° : 1,311.

Combustion.

	gr
Substance employée	0,3124
CO^2	0,4542
H^2O	0,1300

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{16}O^8Cl^2$.
C	39.66	40.11
H	4.62	4.48

Dosage du chlore.

	gr
Substance employée	0,3607
Cl	0,0729

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{16}O^8Cl^2$.
Chlore	20.15	19.78

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide.

$l=0,5$; $d=1,311$; $\alpha=+6°12'$; $[\alpha]_D=+9°,4$.

Le *dichloracétyltartrate de propyle* bout à 204-205° sous 15 millimètres. Sa densité est 1,245 à 17°.

Dosage du chlore.

	gr
Substance employée	0,3495
Cl	0,0656

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{20}O^8Cl^2$.
Chlore	18.73	18.50

Pouvoir rotatoire mesuré sur l'éther lui-même.

$l=0,5$; $d=1,245$; $\alpha=+7°12'$; $[\alpha]_D=+11°,6$.

Enfin le *dichloracétyltartrate d'isobutyle*, presque aussi visqueux que l'éther méthylique, distille vers 210°-215° sous 13 millimètres. Densité à 20° : 1,195.

Combustion.

	gr
Substance employée	0,4313
CO^2	0,7216
H^2O	0,2116

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{24}O^{8}Cl^{2}$.
C...........................	45.63	46.26
H...........................	5.45	5.78

Dosage du chlore.

Substance employée........................	0gr,4646
Cl....................................	0,0806

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{24}O^{8}Cl^{2}$.
Chlore..............	17.34	17.08

Pouvoir rotatoire de l'éther liquide.

$l = 0,5$; $d = 1,195$; $\alpha = +8°18'$; $[\alpha]_D = +13°,9$.

Discussion des variations du pouvoir rotatoire. — Si l'on envisage seulement la *forme* de la courbe de variation de $[\alpha]_D$ dans la série des dichloracétyltartrates, on n'y trouve rien d'anormal : à mesure que le poids des radicaux alcooliques augmente, le pouvoir rotatoire devient plus dextrogyre. Par contre, la *situation* de cette courbe par rapport à l'axe des x est absolument anormale. Tous ces éthers sont dextrogyres, et si l'on calcule le poids des masses CO^2R et $OCOCH^2Cl$, on verra qu'ils devraient être lévogyres, sauf peut-être le dérivé isobutylique dont le pouvoir serait très voisin de zéro. Première anomalie, qui n'a d'ailleurs rien de bien nouveau.

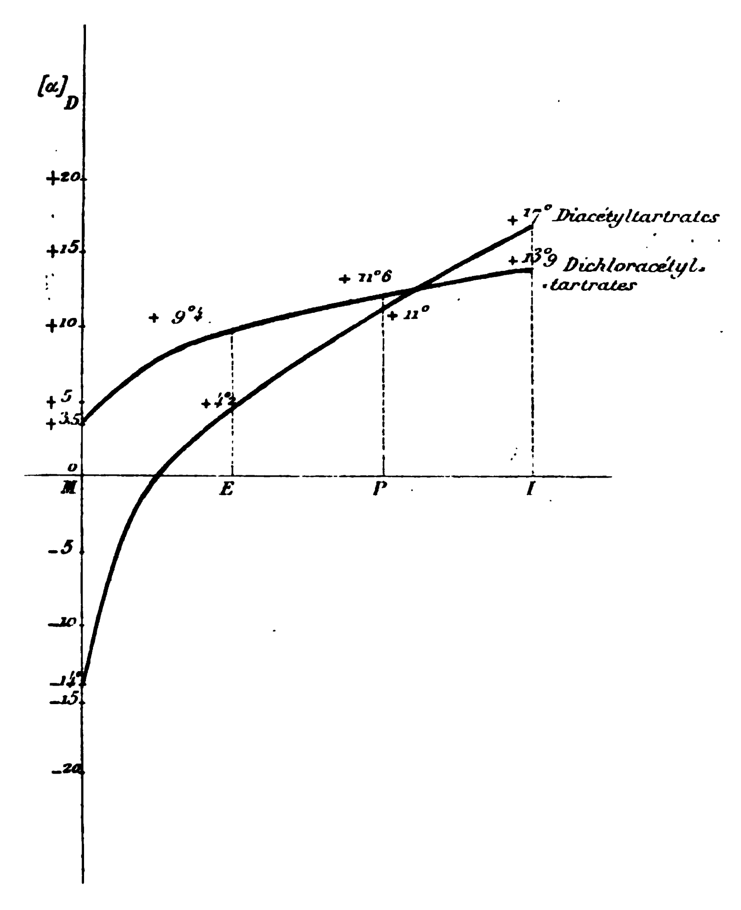
La question devient bien plus embarrassante si l'on met en parallèle les deux courbes des diacétyltartrates et des dichloracétyltartrates :

Le radical chloracétyle est bien plus lourd que l'acétyle, malgré cela, les dichloracétyltartrates sont plus dextrogyres que les diacétyltartrates, sauf l'éther isobutylique, et, chose singulière, la différence est d'autant plus grande que le radical alcoolique substitué dans le carboxyle est plus petit.

A priori, il est évident que l'action du groupe chloracétyle est influencée notablement par le voisinage du groupe méthyle, éthyle, etc., on verra plus loin qu'il en est de même lorsqu'on étudie l'action des dissolvants sur ces éthers.

Quelle est maintenant cette influence, est-ce attraction ou répulsion, ou est-ce calage par les groupes voisins ? La question ne peut être résolue actuellement, mais la dernière alternative est certainement la moins probable, car on comprendrait plutôt un calage par

un gros radical comme l'isobutyle, qu'un calage par le méthyle. Or c'est l'éther isobutylique qui seul se comporte normalement.



Il reste alors deux hypothèses, me semble-t-il, qui méritent d'être discutées :

1° La chaîne chloracétique possède une structure plus dense que la chaîne acétique, c'est-à-dire que les bras de leviers sont plus courts, et que le produit de la masse par le bras de levier est inférieur à celui des diacétyltartrates.

2° Il y a entre les groupements alcooliques (surtout le méthyle et l'éthyle) et le chlore, des attractions (ou des répulsions) suffisantes pour immobiliser ou simplement déformer la chaîne acide et diminuer encore le bras de levier. Ces attractions et ces répulsions diminueraient avec la grandeur des radicaux alcooliques.

Il est difficile de se prononcer pour l'une ou pour l'autre de ces explications. Peut-être sont-elles partiellement justes toutes deux ?

Dans tous les cas, il y a deux faits certains, c'est d'abord que les éthers chlorés, tout en étant liquides, sont bien plus denses que les éthers non chlorés correspondants. Ensuite la température modifie leur pouvoir rotatoire d'une façon absolument caractéristique. Dans un précédent travail j'ai montré que la variation du pouvoir rotatoire à chaud était très minime pour les éthers tartriques tétrasubstitués à radicaux d'acides gras. Il n'en est plus de même pour les éthers chloracétiques, ainsi qu'on va le voir.

Ayant fort peu de produit à ma disposition, je n'ai pu opérer que sur deux éthers, ou plutôt sur l'éther isobutylique pur, et sur deux mélanges d'éthers méthylique et éthylique. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Éther isobutylique ($l=2$).

A 20° .... $\alpha = +31°10'$
A 100° .... $+33,10$

Ainsi, de 20 à 100°, variation d'environ 2° (les chiffres sont exacts à quelques minutes près).

Mélange de 9 parties d'éther méthylique avec 1 partie d'éther éthylique ($l=2$).

A 20° .... $\alpha = +9°30'$
A 100° .... $+15$

Mélange de 4 parties d'éther méthylique avec 1 partie d'éther éthylique ($l=2$).

A 20° .... $\alpha = +14°10'$
A 100° .... $+21$

Ici les variations deviennent énormes, et de même ordre que celles qu'on observe sur les tartrates dialcoylés.

Voici donc un fait essentiel : le pouvoir des chloracétyltartrates varie avec la température. Il varie d'autant plus que l'éther se comporte d'une façon plus anormale.

Il faut avouer que cette variation n'a pas pour effet, tant s'en faut, de faire disparaître les anomalies. Néanmoins, c'est une preuve manifeste d'une action réciproque des groupements voisins les uns sur les autres, action qui amène, soit une déformation, soit une fixation des chaînes substituées.

Il sera intéressant de rechercher et d'étudier des phénomènes analogues sur d'autres séries, telles que les glycérates, afin d'arriver à quelque conclusion sur la cause de ces anomalies.

Il ressort une fois de plus de ce qui précède, qu'on ne peut pas comparer directement deux séries différentes, et que les forces qui agissent entre les groupements, jouent un rôle aussi important, sinon plus, que la masse simple, par rapport au pouvoir rotatoire. En d'autres termes, la fonction a une influence prépondérante sur le pouvoir rotatoire.

Action des dissolvants. — D'une façon générale, les dissolvants agissent sur ces éthers comme sur les diphénylacétyltartrates, et même sur les tartrates dialcoylés. C'est dire, qu'il n'y a plus aucune régularité (sauf pour le sulfure de carbone), et que encore ici, la nature du groupement alcoolique influe sur l'action de ces dissolvants. J'ai observé des faits semblables à propos des tartrates dialcoylés, en solution benzénique :

	Solution.	Ether liquide.
Tartrate de méthyle.............	$[\alpha]_D = -$ 8°8	+ 2°2
— d'éthyle................	+ 6,1	+ 7,6
— de propyle.............	+ 20,1	+ 12,4

On voit que le benzène fait tantôt monter, tantôt descendre le chiffre de $[\alpha]_D$. Il en est de même pour les dichloracétyltartrates :

	Solution.	Ether liquide.
Dichloracétyltartrate de méthyle.	$[\alpha]_D = -$ 1°1	+ 3°5
— d'éthyle....	+ 10,8	+ 9,4
— de propyle.	+ 9,9	+ 11,6
— d'isobutyle.	+ 8	+ 13,9

La courbe de $[\alpha]_D$ en solution benzénique est donc toute différente de celle des éthers liquides. Elle présente un maximum pour le terme éthylique. Il faut ajouter d'ailleurs que les déterminations cryoscopiques donnent en même temps des chiffres anormaux pour le poids moléculaire.

L'alcool, le sulfure de carbone, le bromure d'éthylène et le chloroforme agissent sur les dichloracétyltartrates comme sur les diphénylacétyltartrates :

Éther éthylique.

Pouvoir normal..................................	$[\alpha]_D = +$ 9°4
Solution dans l'alcool (1gr,052 dans 20cc)...............	+ 10,8
— dans le sulfure de carbone (1gr,298 dans 20cc)..	+ 24,4
— dans le chloroforme (1gr,5907 dans 30cc).......	+ 8,5

Éther isobutylique.

Pouvoir normal..................................	$[\alpha]_D = +$ 13°9
Solution dans l'alcool (0gr,9546 dans 20cc)..............	+ 13,6
— dans le sulfure de carbone (1gr,0295 dans 20cc).	+ 30,7
— dans le chloroforme (1gr,0152 dans 20cc).......	+ 11,2

Pour terminer, j'ajouterai que j'ai pu vérifier une fois de plus sur ces éthers la relation entre les anomalies cryoscopiques et les anomalies du pouvoir rotatoire :

Éther diméthylique.

A. — *Solution benzénique.*

Pouvoir rotatoire normal............ $[\alpha]_D = + 3°5$
En solution (3gr,2515 dans 50cc)....... $- 1,1$

Poids moléculaire théorique.................................. 431
— trouvé (même concentr., abaissement de 1°,20). 295

Différence.................... 136

B. — *Bromure d'éthylène.*

Pouvoir rotatoire normal............ $[\alpha]_D = + 3°5$
En solution (3gr,6126 dans 50cc)....... $+ 11,5$

Poids moléculaire théorique.................................. 431
— trouvé (même concentr., abaissement de 1°,20). 328

Différence.................... 103

Éther dipropylique.

A. — *Solution benzénique.*

Pouvoir rotatoire normal............ $[\alpha]_D = + 11°6$
En solution (3gr,645 dans 60cc)....... $+ 9,9$

Poids moléculaire théorique.................................. 487
— trouvé (même concentr., abaissement de 1°).... 331

Différence.................... 156

B. — *Bromure d'éthylène.*

Pouvoir rotatoire normal............ $[\alpha]_D = + 11°,6$
En solution (2gr,5945 dans 40cc)....... $+ 17,2$

Poids moléculaire théorique.................................. 487
— trouvé (même concentr., abaissement de 0°,98). 361

Différence.................... 126

En résumé, l'action des dissolvants sur les dichloracétyltartrates est foncièrement irrégulière; cette irrégularité est due à la nature des radicaux acides substitués, elle dépend de la nature des groupements alcooliques. On remarquera toutefois que la diminution du poids moléculaire en solution benzénique ou dans le bromure d'éthylène, est bien plus considérable que celle que fournissent dans les mêmes conditions les diacétyltartrates correspondants.

C'est là un nouveau fait en faveur de la dissociation en solution des radicaux acides des éthers tartriques tétrasubstitués.

Plusieurs auteurs ont déjà tenté de préparer des éthers tartriques renfermant quatre radicaux alcooliques :

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH\text{-}OC^2H^5 \\ | \\ CH\text{-}OC^2H^5 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}$$

en chauffant les dérivés sodiques des tartrates neutres dialcoylés avec les iodures de méthyle et d'éthyle. Je citerai à ce propos les travaux de M. Perkin (*Ann. Chem.*, supp., t. **5**, p. 293); de MM. Mulder et Meulen (*D. Ch. G.*, Ref. t. **8**, p. 366; Ref. t. **9**, p. 250; Ref. t. **10**, p. 171), et enfin de M. Cohn (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 2003).

Tous ces essais ont été infructueux.

Les tartrates disodés ont été chauffés avec les iodures, soit seuls, soit en présence d'alcool ou de benzène, au réfrigérant ascendant, en tube scellé à 100° puis à 150°. Lorsqu'on emploie le benzène comme dissolvant, il n'y a pas de réaction visible; si l'on emploie l'alcool, l'éther tartrique est simplement saponifié.

Peut-être pourrait-on obtenir ces composés en traitant les éthers dibromosucciniques par l'alcool sodé, mais ils seraient alors dépourvus de pouvoir rotatoire, aussi ai-je renoncé à poursuivre ces recherches malgré l'intérêt qu'elles offriraient à d'autres points de vue.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Dosage de l'argon; Th. SCHLŒSING fils (*C. R.*, t. **121**, p. 525). — Dès que l'argon a été découvert, on s'est demandé si, comme les autres éléments de l'atmosphère, il intervient dans les phénomènes de la vie. Les quelques expériences faites jusqu'ici sur ce point ont donné des résultats négatifs : MM. G. Macdonald et A.-M. Kellas ont cherché l'argon dans la constitution de certains animaux et de certaines graines; ils ne l'y ont pas rencontré en quantité

appréciable. Cependant le sujet n'est pas épuisé et l'on examinera sans doute encore si, en particulier, l'argon joue un rôle dans la synthèse végétale. Pour une semblable étude, il peut être utile de savoir déterminer avec précision l'argon contenu dans une atmosphère donnée.

Or l'expérience peut se faire en opérant sur un volume de gaz correspondant seulement à un litre et demi d'azote, en ayant soin de faire toutes les mesures sur le mercure. On emploie pour cela un appareil dont le mémoire original donne la description et la figure.

L'air, appelé du dehors par une trompe à mercure, traverse un tube de verre de Bohême, maintenu au rouge vif et contenant du cuivre et de l'oxyde de cuivre. Le gaz passe ensuite dans un tube à potasse concentrée et est introduit par la trompe dans un volumètre où il est exactement mesuré.

Au sortir du volumètre le gaz passe dans un tube contenant du magnésium et de l'oxyde de cuivre que l'on chauffe au rouge.

L'argon, balayé par un courant d'acide carbonique est lavé dans de la potasse.

L'argon peut contenir de petites quantités de gaz combustibles et des traces d'azote. On l'en débarrasse en l'additionnant d'oxygène pur et le soumettant, en présence d'un peu de potasse, à l'étincelle d'une bobine Ruhmkorff, jusqu'à ce qu'il ne change plus de volume pendant plusieurs heures ; après quoi, on absorbe l'excès d'oxygène par le phosphore et l'on mesure l'argon purifié dans un petit volumètre.

Avec cet appareil qui donne des résultats très exacts, il a été reconnu que l'air normal contient $1^{vol},183$ d'argon pour 100 volumes d'azote atmosphérique (azote et argon), soit $0^{vol},935$ pour 100 volumes d'air.

P. ADAM.

Décomposition et dosage de l'eau oxygénée au moyen de l'oxyde d'argent ; Dr E. RIEGLER (*Bull. Soc. rom.*, t. **4**, nos 3 et 4). — On admet, en général, que l'oxyde d'argent réagit sur l'eau oxygénée d'après l'équation

$$Ag^2O + H^2O^2 = Ag^2 + H^2O + 2O.$$

D'après M. Berthelot, la réaction qui se produit serait la suivante :

$$2H^2O^2 + 4Ag^2O = 2H^2O + 2Ag^2 + 2Ag^2O^2 + O^2.$$

L'auteur a fait des recherches pour vérifier l'une ou l'autre for-

mule, mais il est arrivé à des résultats tout différents. Se basant sur le volume d'oxygène dégagé, il est arrivé à l'équation

$$3H^2O^2 + 2Ag^2O = 3H^2O + Ag^4O + 2O^2.$$

Ag^4O se décomposant d'ailleurs de la manière suivante :

$$Ag^4O = Ag^2 + Ag^2O.$$

D'après l'équation précédente, 1 centimètre cube d'oxygène dégagé, mesuré à 0° et sous 760 millimètres, correspond à 0,00228H^2O^2. L'auteur, adoptant ce rapport, a fait des titrages comparatifs au moyen du permanganate et de l'oxyde d'argent : les résultats sont concordants.

L'appareil employé est constitué par une éprouvette fermée par un bouchon à deux trous portant un entonnoir à robinet et un tube abducteur en communication avec une cloche graduée.

On introduit dans l'éprouvette l'eau oxygénée, puis 5 centimètres cubes d'une solution d'azotate d'argent à 5 0/0; on la ferme et, au moyen de l'entonnoir à robinet, on laisse tomber goutte à goutte 2 centimètres cubes d'une solution de soude à 10 0/0. On fait la lecture du volume gazeux au bout de dix minutes. E. BLAISE.

Sur un carbure de glucinium; P. LEBEAU (*C. R.*, t. **121**, p. **496**). — La glucine chauffée au four électrique dans du charbon a donné, non du glucinium, mais du carbure de glucinium.

La glucine pure était intimement mélangée avec la moitié de son poids de charbon de sucre. Ce mélange était aggloméré avec un peu d'huile, puis comprimé sous forme de petits cylindres que l'on calcinait ensuite au rouge naissant. Ces cylindres étaient introduits dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités et disposé de telle sorte que le mélange de charbon et d'oxyde se trouvait dans la partie la plus chaude du four.

Pour obtenir un carbure pur, il a fallu employer un courant de 950 ampères et de 40 volts; l'expérience durait de huit à dix minutes.

Lorsque l'opération a été bien conduite, on trouve à l'intérieur du tube des masses fondues recouvertes de graphite, à cassure cristalline, et de coloration rougeâtre. Ce produit ne renferme pas d'azote et est constitué par un carbure défini ne contenant d'autre impureté qu'une petite quantité de graphite.

Le carbure de glucinium pur se présente en cristaux microscopiques jaune brun, transparents, rappelant ceux du carbure d'alu-

minium et présentant comme ces derniers des facettes hexagonales. Il raye facilement le quartz. Sa densité à 15° est de 1,9.

Les propriétés chimiques de ce carbure le rapprochent beaucoup du carbure d'aluminium.

Le chlore l'attaque facilement au rouge sombre, avec incandescence, en donnant du chlorure de glucinium volatil et un résidu noir de carbone amorphe et de graphite. Le brome réagit à une température un peu supérieure avec formation d'un sublimé de bromure. L'iode est sans action vers 800°.

L'oxygène pur produit au rouge sombre une oxydation superficielle avec formation de glucine qui empêche l'oxydation de devenir plus profonde; il en est de même si l'on place un fragment de ce carbure dans la flamme du chalumeau de Deville. La vapeur de soufre réagit au-dessous de 1000° en donnant un sulfure. Le phosphore et l'azote ne l'attaquent pas sensiblement au rouge sombre.

Il ne semble pas exister de composé plus riche en carbone.

L'acide fluorhydrique anhydre attaque le carbure de glucinium au-dessous du rouge avec une vive incandescence, en laissant un résidu de charbon et un fluorure de glucinium anhydre fondu, soluble dans l'eau bouillante.

L'acide chlorhydrique réagit moins vivement, en donnant un sublimé de chlorure et du gaz hydrogène.

L'eau décompose ce corps à la température ordinaire, de la même façon que le carbure d'aluminium; il se fait de la glucine et du méthane. Cette réaction, lente en liqueur acide, est très rapide en solution alcaline.

L'acide sulfurique concentré bouillant est réduit à l'état de gaz sulfureux. L'acide chlorhydrique concentré n'attaque ce carbure que lentement, même à l'ébullition; il en est de même de l'acide azotique fumant; ces mêmes acides étendus donnent une attaque complète au bout de quelques heures à chaud.

L'acide fluorhydrique le dissout rapidement à chaud.

La potasse fondue détruit le carbure avec incandescence. Le chlorate et le nitrate de potassium sont sans action. Le permanganate de potassium et l'oxyde puce de plomb l'oxydent avec énergie.

L'analyse assigne à ce composé la formule C^3Gl^4. P. ADAM.

Action du chloral sur les oxyacides en présence de l'acide sulfurique; L. EDELEANU et Al. ZAHARIA (*Bull. Soc. rom.* t. 4, n°s 1 et 2). — Cette réaction a déjà été étudiée par Wallach (*Lieb.*

Ann., t. **193**, p. 1). D'après ce chimiste, elle s'effectue de la manière suivante :

$$\begin{matrix} R \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + \begin{matrix} COH \\ | \\ CCl^3 \end{matrix} + SO^4H^2 = \begin{matrix} R \\ | \\ CHO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CCl^3 + H^2O + SO^4H^2.$$

Les auteurs se sont proposé d'étudier le sens de la réaction dans les cas où le groupe acide est éthérifié. Le procédé employé est le suivant : on mélange le chloral avec son volume d'acide sulfurique et on ajoute l'éther ; en général, la réaction est immédiate; on verse alors le mélange dans l'eau et on fait recristalliser les produits de la réaction dans l'alcool dilué.

Le trichlorolactate d'éthyle donne dans ces conditions un produit fusible à 114-115°. C'est le chloralide déjà obtenu par Wallach dans l'action de l'acide trichlorolactique sur le chloral en présence de l'acide sulfurique

$$\begin{matrix} CO\text{-}O\text{-}C^2H^5 \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CCl^3 \end{matrix} + \begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ COH \end{matrix} + SO^4H^2 = \begin{matrix} CCl^3 \\ | \\ CH\text{-}O \\ | \\ CO\text{-}O \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CCl^3 + SO^2\!<\!\begin{matrix} O\text{-}C^2H^5 \\ OH \end{matrix}.$$

La présence d'acide éthylsulfurique a été mise en évidence par transformation successive en alcool, puis en iodoforme.

Le citrate de méthyle donne de même le corps :

$$\begin{matrix} CH^2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^3 \\ | \\ C\!<\!\begin{matrix} CO\text{-}O \\ O \end{matrix}\!>\!CH\text{-}CCl^3 \\ | \\ CH^2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^3 \end{matrix}$$

fusible à 73°.

Enfin, avec le tartrate de méthyle, les auteurs ont obtenu un produit qu'ils n'ont pu faire cristalliser, mais qui semble être le chloralide.

$$\begin{matrix} CO\text{-}O\text{-}CH^3 \\ | \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH\text{-}O \\ | \\ CO\text{-}O \end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CCl^3$$

E. BLAISE.

Sur quelques combinaisons de bisulfites métalliques et d'aldéhydes; A. FAGARD [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **2**, p. 145]. — L'*aldéhyde benzoïque* se combine au *bisulfite de lithium*. — Pour cela, on fait passer un courant d'acide sulfureux dans un

flacon contenant 6gr,7 de carbonate de lithium, en suspension dans 25 centimètres cubes d'eau, et on laisse tomber dans le mélange 12 grammes d'aldéhyde benzoïque. La liqueur obtenue est limpide. Par évaporation dans l'air sec, elle laisse déposer des cristaux

$$C^7H^6O,SO^3HLi + 0,5H^2O.$$

Ces cristaux, incolores, ne perdent pas leur eau à froid sur l'acide sulfurique. A 100° ils brunissent et se décomposent. Ils sont très solubles dans l'eau, la solution est acide au tournesol. Ils sont peu solubles dans l'alcool.

Acétone et bisulfite de baryum. — 15gr,6 d'hydrate de baryum, 15 grammes d'acétone sont mélangés à un volume égal d'eau et soumis à l'action d'un courant de gaz sulfureux. On refroidit, car la réaction dégage beaucoup de chaleur. La solution se prend en masse par le refroidissement.

Les cristaux ont la composition représentée par la formule

$$(C^3H^6O)^2(SO^3H)^2Ba + H^2O.$$

Ce sont des petites feuilles brillantes, d'aspect gras, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu. Ils s'altèrent dans l'air sec.

Acétone-bisulfite de strontium. — 15 grammes d'acétone, 15 grammes d'eau, 12 grammes d'hydrate de strontium, sont soumis à l'action du gaz sulfureux. On précipite par l'alcool et on obtient des cristaux ayant pour composition $(C^3H^6O)^2(SO^3H)^2Sr$ très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. P. ADAM.

Sur un moyen simple d'obvier, au moyen du soufre, à la décomposition du chloroforme ; L. ALLAIN [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. **2**, p. 252]. — Du chloroforme chimiquement pur, saturé de soufre, ne s'altère pas, même par une exposition prolongée à l'air et à la lumière. On a soin de purifier le soufre en le laissant à froid en contact pendant vingt-quatre heures avec son poids d'ammoniaque, le lavant à l'eau et le séchant à l'étuve à 40°.

Ce chloroforme convient très bien pour l'anesthésie.

L'explication du fait est encore inconnue.

L'analyse n'a décelé, dans du chloroforme saturé de soufre et exposé longtemps à la lumière et à l'air, aucun produit de décomposition, et, si on le distille, on le retrouve avec tous ses caractères. P. ADAM.

Action de la nitrosodiméthylaniline sur les phénols trihalogénés ; EDELEANU et ENESCU (*Bull. Soc., rom.*, t. 4, nos 1 et 2). — Lorsqu'on dissout à chaud du trichlorophénol 1.3.5 et de la nitrosodiméthylaniline dans de l'éther de pétrole, on obtient, par refroidissement, des cristaux fusibles à 90-91°. Ces cristaux sont constitués par un corps qui résulte d'une combinaison moléculaire entre 2 molécules de phénol et 1 molécule de nitrosodiméthylaniline $C^6H^4<\begin{smallmatrix}Az(CH^3)^2\\AzO\end{smallmatrix} + 2C^6H^2Cl^3OH$.

Ce corps est très instable ; l'acide chlorhydrique le dédouble en trichlorophénol qui se précipite et chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline ; les alcalis agissent en sens inverse.

Si on porte à l'ébullition une solution alcoolique de nitrosodiméthylaniline et de trichlorophénol 1.3.5, une réaction très vive se déclare. Du produit obtenu, on peut séparer, au moyen de l'acide chlorhydrique, un corps faiblement basique qu'on fait recristalliser dans le toluène. On obtient ainsi des paillettes brillantes et verdâtres qui fondent à 240-245°.

Ce corps est l'azoxydiméthylaniline

$$\begin{array}{l} C^6H^4<\begin{smallmatrix}Az(CH^3)^2\\Az\end{smallmatrix} \\ \quad\;\; | \quad >O \\ C^6H^4<\begin{smallmatrix}Az\\Az(CH^3)^2\end{smallmatrix} \end{array} .$$

Il y a eu en même temps oxydation du trichlorophénol.

Ces réactions se passent de même avec le tribromophénol ; à une température inférieure à 70°, on obtient le corps

$$C^6H^4<\begin{smallmatrix}Az(CH^3)^2\\AzO\end{smallmatrix} + 2C^6H^2Br^3OH$$

en cristaux bleu violet, fusibles à 89-90° ; à l'ébullition on obtient, comme précédemment, l'azoxydiméthylaniline.

Le triiodophénol ne permet pas d'obtenir de produit d'addition.

Du travail précédent, il résulte que les dérivés trihalogénés des phénols ne se comportent pas comme les dérivés monosubstitués ; en effet, ceux-ci donnent à basse température des produits d'addition de formule $2C^6H^4<\begin{smallmatrix}Az(CH^3)^2\\AzO\end{smallmatrix} + C^6H^4XOH$ et, à l'ébullition, des des matières colorantes bleues.

Enfin, avec la trichlororésorcine, les auteurs ont obtenu le corps $C^6HCl^3(OH)^2 + C^6H^4<\begin{smallmatrix}Az(CH^3)^2\\AzO\end{smallmatrix}$ en cristaux violets fusibles à 120°.

Les auteurs annoncent en outre que, dans la préparation du triiodophénol, ils ont obtenu un corps nouveau qu'ils se proposent d'étudier. E. BLAISE.

Action de la potasse et de l'éthylate de potassium sur la benzoquinone; Ch. ASTRE (*C. R.*, t. **121**, p. 530). — Dans un autre travail, l'auteur a étudié l'action du potassium sur la benzoquinone en solution dans le benzène et dans l'éther, et signalé l'existence de deux dérivés potassiques quinhydroniques

$$(C^6H^3KOH)^2, C^4H^{10}O \quad \text{et} \quad C^6H^3K{<}^{O}_{O}{>}K, C^6H^4{<}^{O}_{O}{>}K.$$

Voulant éviter l'action réductrice qui accompagne la réaction et qui donne naissance à des composés quinhydroniques, il a essayé d'opérer d'abord avec l'éthylate de potassium et puis avec la potasse en solution alcoolique.

Action de l'éthylate de potassium sur la benzoquinone. — Lorsqu'à une solution très étendue de quinone dans l'éther, maintenue dans une atmosphère d'hydrogène, on ajoute de l'éthylate de potassium molécule à molécule, on obtient immédiatement un abondant précipité vert. Le corps ainsi obtenu est lavé à plusieurs reprises par décantation avec de l'éther anhydre, en évitant autant que possible le contact de l'air, après quoi on le recueille sur des assiettes poreuses disposées au-dessus de l'acide sulfurique sous une cloche pneumatique à douille, remplie au préalable d'hydrogène, et on fait le vide.

Le produit bien desséché dans le vide sulfurique se présente sous la forme d'un corps amorphe, d'un beau vert. Inaltérable dans l'oxygène et l'air secs, il se modifie rapidement à l'air humide et devient d'abord gris brunâtre puis brun foncé.

L'analyse répond à la composition d'un composé quinonique renfermant les éléments d'une molécule de benzoquinone monopotassique et d'une molécule d'alcool.

Les différents dosages du carbone et de l'hydrogène, effectués sur ce corps, ont toujours fourni des chiffres notablement faibles. Ce fait doit être attribué à un commencement de décomposition qui se produit au moment où l'on opère le mélange du corps avec l'oxydant employé pour la combustion, bichromate de potassium et chromate de plomb; et, de fait, il se dégage toujours, lors de ce mélange, une odeur vineuse très manifeste.

Le dérivé dipotassique de la benzoquinone $C^6H^2K^2O^2$ n'a pu être obtenu, à cause de l'altérabilité excessive de ce composé.

Action de la potasse, en solution alcoolique, sur la benzoquinone. — Les auteurs qui, jusqu'à ce jour, ont étudié cette action, se sont bornés, pour la plupart, à signaler les phénomènes de coloration que présente la quinone au contact des alcalis; M. Berthelot qui s'est également occupé de la question (*Ann. de Ph. et de Ch.*, 6e série, t. 7, p. 112), a déterminé la chaleur de neutralisation d'un équivalent de benzoquinone par un équivalent de soude, en présence de l'eau et a constaté qu'elle était bien supérieure à celle des polyphénols.

L'étude des dérivés potassiques que peut donner la quinone en opérant avec une solution alcoolique de potasse a donné les résultats suivants.

Quand on traite la benzoquinone par une solution alcoolique concentrée de potasse, il se produit un grand dégagement de chaleur; le mélange décrépite et la quinone charbonne. Si l'on opère avec une dissolution très étendue d'une molécule de quinone dans l'alcool absolu, pour une molécule de potasse, on obtient une solution brun verdâtre qui, par l'addition d'éther anhydre, donne un précipité paraissant formé par le mélange de deux corps, l'un bleu, l'autre brun jaunâtre.

Pour éviter l'action altérante de l'alcool, on a fait agir une solution alcoolique concentrée de potasse sur la benzoquinone en solution éthérée très étendue, maintenue dans une atmosphère d'hydrogène. Il se forme un précipité bleu cristallin, qui, lavé à l'éther anhydre et séché sur des plaques poreuses, se présente sous la forme d'une masse cristalline d'un bleu très franc. Il s'altère à l'air en devenant gris brun, puis noirâtre; au contact de l'eau et de l'alcool, il s'altère immédiatement et devient noir. Sa formule est $C^6H^3KO^2.H^2O$.

Les essais, effectués en vue d'obtenir le dérivé quinonique bipotassique, ont donné, comme avec l'éthylate de potassium, un corps dont l'extrême altérabilité n'a pu permettre de l'obtenir à un état suffisant de pureté.

On a pu cependant obtenir un composé formé par l'union des éléments de deux molécules d'alcool et d'une molécule de quinone bipotassique, corps qui est à l'étude. P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Cours de chimie minérale et organique; par M. Arm. GAUTIER, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté de Médecine de Paris, etc. (2e édit.). Masson, éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.

Les deux volumes de *Chimie minérale* et de *Chimie organique* que vient de publier M. A. Gautier forment le *Cours de chimie générale* que complète, au point de vue de la chimie des êtres vivants, le volume de *chimie biologique* paru il y a trois ans.

Dans le premier volume de cette seconde édition, l'auteur expose, avec plus de détails que dans la première, les lois qui président à la thermodynamique chimique (combinaisons, dissociations, décompositions, osmose, etc.). Il fait des métalloïdes et des métaux, sans en excepter les éléments rares, une étude qui permet au lecteur, dans chaque famille, de saisir les relations de ses membres entre eux et avec les corps des familles voisines. Les applications techniques à l'industrie, à la médecine, à l'hygiène sont soigneusement exposées à côté des développements théoriques.

Le deuxième volume (*Chimie organique*), a été fait à un point de vue plus général que dans la première édition. L'auteur donne un développement particulier aux chapitres de la chimie organique générale, aux théories stéréo-chimiques, à la cryoscopie, aux structures moléculaires, etc. On signalera particulièrement aussi l'étude des pentoses et des hexoses, des corps nitrés ou diazoïques de la série grasse, des produits d'addition des séries pyridique et benzénique, des matières colorantes artificielles, des pyrazines, quinoxalines, pyrazols, etc., des glucosides, des alcaloïdes.

L'ouvrage se termine par un exposé succinct mais complet, des *méthodes suivies*, au laboratoire, *pour transformer les corps organiques* et modifier leurs fonctions. Cette partie de l'Ouvrage n'est encore exposée dans aucun traité de chimie et présente un grand intérêt pratique.

Enfin, une *addition* au deuxième volume fait l'histoire de l'argon et de l'hélium.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 22 NOVEMBRE 1895.

Présidence de M. MAQUENNE.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. Ernest ROBERT, chimiste de la maison Hardy Milori, 261, rue de Paris, à Montreuil (Seine) ;
M. DEFERT, 89, rue de Grenelle.

Sont nommés membres non résidents :

M. M. Henrych ARCTOWSKI, 32, rue d'Harscamp, à Liège ;
M. E. LIOTARD, pharmacien de 1re classe, 2, rue de France, à Nice ;
M. BRIONES, professeur de chimie analytique à l'Université de Santiago (Chili) ;
M. MANCEAU, professeur au collège d'Épernay ;
M. le Dr SOUSA GOMÈS, professeur de chimie à l'Université de Coïmbre (Portugal).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BLAISE, 111, boulevard de Port-Royal, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;
M. ESMÉNARD, 169, rue d'Allemagne, présenté par MM. BÉHAL et DESGREZ ;

Sont proposés pour être membres non résidents :

M COLLET, 5, place des Capucins, à Lyon, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;
M. VINCENT (René), 25, rue Sigisbert-Adam, à Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER ;

M. Villemin (Albert), préparateur de chimie à l'Institut chimique, 44, rue Sellier, à Nancy, présenté par MM. Haller et Friedel ;

M. Girardet (Fernand), 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy, présenté par MM. Haller et Friedel ;

M. Grégoire de Bollemont, 39, place Carrière, à Nancy, présenté par MM. Friedel et Haller.

M. le Président annonce à la Société qu'il a reçu de la part de MM. Duclos frères, fabricants de produits chimiques, à Marseille, une souscription de 500 francs que les donateurs désirent joindre à celles que M. Scheurer-Kestner a déjà recueillies en faveur de la Société chimique ; en inscrivant MM. Duclos frères parmi les membres bienfaiteurs de la Société chimique, il leur adresse, en son nom et au nom de tous ses collègues, l'expression de sa plus vive reconnaissance pour ce nouveau témoignage de sympathie.

M. A. Gautier offre à la Société les deux premiers volumes, *Chimie minérale* et *Chimie organique* de la *Chimie* qu'il vient de publier ; il retrace en quelques mots le plan de l'ouvrage.

M. Béchamp, à l'encontre de la croyance commune, se propose de démontrer que le lait est spontanément altérable, que ce que l'on appelle les germes de l'air ne sont pour rien dans le phénomène de l'aigrissement et de la coagulation du lait; et, en outre, que la coction, par laquelle on prétend conserver le lait avec toutes ses qualités et propriétés, l'altère réellement dans plusieurs de ses composants. Il expose les résultats d'expériences qui l'ont conduit successivement à vérifier d'une certaine façon l'ancienne hypothèse des germes de l'air supposés préexistants, hypothèse tenue pour fausse en 1857, et à distinguer deux catégories de matières organiques : les *matières organiques au sens chimique*, appelées principes immédiats, et *les matières organiques au sens physiologique*, telles que le sang, l'urine, le lait, etc. Les solutions et les mélanges aqueux des substances de la première catégorie sont inaltérables en présence de la créosote, ou de tel autre agent analogue, au contact d'un volume limité d'air commun. Au contraire, les substances de la seconde catégorie, dans les mêmes conditions, additionnées de créosote, etc., s'altèrent immanquablement; le lait, créosoté à la dose qui empêche l'altération des substances de la première catégorie, s'aigrit et se caille comme à l'ordinaire, soit au contact d'un volume limité d'air ou à l'abri absolu de cet air. La cause de l'altération des substances de la seconde catégorie leur est inhérente; ce sont leurs éléments anatomiques

essentiels, les microzymas, qui sont, hors de l'organisme, les agents de leur altération spontanée. La cause de l'altération des substances de la première catégorie, au contact d'un volume limité d'air, ce sont les moisissures ou les vibrioniens qui s'y développent des *germes* apportés par l'air. Ces *germes*, c'est-à-dire les composants organisés et vivants des poussières de l'air ambiant, ont, M. Béchamp a cherché à le prouver expérimentalement, une origine toute naturelle : ce sont les microzymas géologiques des êtres de ces époques, les microzymas des êtres vivants actuels, avec des spores et des conidies de champignon et de lichens.

M. Jaubert retrace l'histoire des safranines et démontre que la formule asymétrique admise aujourd'hui est inexacte. Par oxydation d'un mélange de mono-éthyl-métacrésylènediamine et de paraphénylènediamine, on obtient une safranine (éthosafranine) qui contient à l'azote azinique un radical éthyle. M. Jaubert a préparé le safranol correspondant, ainsi qu'une série d'autres safranols ayant à l'azote azinique des radicaux naphtyles.

M. Maumené a plusieurs fois invité ses confrères à reconnaître que les applications de la Loi des mélanges à la minéralogie sont on ne peut plus frappantes : il présente encore un exemple (tiré du livre qui va paraître prochainement).

Les minéraux désignés sous le nom de *cordiérite* ont été jugés conformes à la formule générale : $(SiO^3)^5(Al^2O^3.MgO)^3$; cette formule donne :

SiO^3................	45.0 × 5 = 225.0	51.19
Al^2O^3................	51.5 × 3 = 154.5	35.16
MgO................	20.0 × 3 = 60.0	13.65
	439.5	100.00

Six analyses ont donné :

CORPS.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
SiO^3	48.35	50.25	49.17	49.7	49.95	48.51
Al^2O^3	31.71	32.42	33.11	32.0	32.88	31.73
MgO	10.16	10.85	11.45	9.5	10.45	11.30
FeO	8.32	4.00	4.34	6.0	5.00	5.69
MnO	0.33	0.66	0.04	1.0	0.03	0.70
Perte au feu	0.60	1.66	1.21	1.0	1.75	1.60

La discordance de ces analyses entre elles est déjà grande; elle l'est encore plus avec la formule.

Mais avec la Loi non seulement elle diminue, mais elle devient assez faible pour n'être plus choquante. Sa première indication est d'unir en une seule masse les quatre corps soumis à la silice; pourquoi ne pas joindre à MgO les deux oxydes FeO et MnO, dont on veut l'union dans tant d'autres cas. On trouve alors les poids :

CORPS.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	MOYENNES
FeO..................	48.35	50.25	49.17	49.7	49.95	48.54	49.17
MnO..................	50.52	47.95	48.94	48.5	48.36	49.42	48.95

Et nous n'avons pas à chercher longtemps le sens de ce résultat. La silice est unie avec un *poids total* des quatre corps *égal* au sien.

Les minéraux offrent toujours ainsi non pas les poids égaux, mais les dérivés de ces poids, les rapports de toute la chimie. Nous en aurions une preuve dans la saphirine (variété de la cordiérite), où le rapport est $\frac{5}{27}$, facile à reconnaître.

M. Joly présente une note de M. Brizard, *sur quelques sels d'argent du ruthénium nitrosé.*

La Société a reçu :

Une note de M. Winter, *sur la température de congélation des liquides de l'organisme : Application à l'analyse du lait;*

Et trois notes de M. Brochet, *sur l'action du chlore dans la série propylique.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 190. — Recherches sur les combinaisons du cyanure de mercure avec les sels halogénés; par M. Raoul VARET.

Les combinaisons que forme le cyanure de mercure en s'unissant aux iodures, aux bromures et aux chlorures, présentent un intérêt particulier par les discussions auxquelles prête leur constitution.

En effet, le cyanure de mercure, en agissant sur les sels halogénés

fournit des combinaisons du type $2HgCy^2.MR^2.nH^2O$, composés que l'on peut encore obtenir en dissolvant du chlorure, du bromure ou de l'iodure de mercure dans une solution de cyanure double, mercurico-potassique, mercurico-sodique, etc. Ce dernier mode de préparation a porté Geuther à les considérer comme des combinaisons d'un double cyanure avec un sel de mercure (Geuther, *Lieb. Ann. Ch.*, t. **106**, p. 241). Ainsi, on aurait dans le cas du chlorocyanure de mercure et de potassium

$$2HgCy^2.2KCl = HgCy^2.2KCy.HgCl^2.$$

Cette manière de voir semble corroborée par la façon dont ces corps se comportent en présence des acides les plus faibles qui les décomposent et en dégagent de l'acide cyanhydrique même à froid, alors que les mêmes acides n'agissent pas sur le cyanure de mercure dans les mêmes conditions.

De son côté Caillot, (*Journ. de Ph. et Ch.*, t. **17**), qui a fait de certains bromocyanures une étude approfondie arrive à la même conclusion.

L'examen des données thermochimiques conduit au contraire à considérer les chlorocyanures et les bromocyanures comme étant plutôt des sels doubles $2HgCy^2MR^2$ que des sels triples $HgCy^2.MCy^2.HgR^2$.

Ces conclusions contradictoires m'ont engagé à instituer les expériences qui font l'objet de ce mémoire.

Je détermine d'abord les principales données thermiques relatives aux combinaisons du cyanure de mercure avec les sels halogénés. Puis j'applique les résultats obtenus à l'étude de la constitution de ces composés, concurremment avec des méthodes purement chimiques.

I. *Iodocyanure de mercure et d'ammonium.* — Ce composé n'avait pas encore été signalé. En évaporant doucement au bain-marie une solution contenant 100 grammes de cyanure de mercure et 100 grammes d'iodure d'ammonium on obtient de grandes lamelles nacrées très légèrement teintées en jaune et dont la composition est exprimée par la formule

$$2HgCy^2.2AzH^4I.{}^1/_2H^2O = HgCy^2.2AzH^4Cy.HgI^2.{}^1/_2H^2O.$$

J'ai trouvé vers 18° que :

	cal
La dissolution de la combinaison dans l'eau absorbe.........	—23,5
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2AzH^4I$ ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage	+ 4,5
$2HgCy^2$ sol. + eau absorbe..................................	— 6,0
$2AzH^4I$ sol. + eau absorbe..................................	— 7,0

On tire des nombres ci-dessus :

Premier cycle.

	cal
$2AzH^4I$ sol. + eau absorbe	— 7,0
$2HgCy^2$ sol. + eau absorbe	— 6,0
$2HgCy^2$ diss. + $2AzH^4I$ diss. dégage	+ 4,5
	— 8,5

Deuxième cycle.

$2HgCy^2$ sol. + $2AzH^4I$ sol. + $1/2H^2O$ liq. dégage	x
$2HgCy^2.2AzH^4I.1/2H^2O$ sol. + eau absorbe	—23,5
	x—23,5

$$x - 23{,}5 = -8^{cal}{,}5$$

d'où l'on conclut :

$2HgCy^2$ sol. + $2AzH^4I$ sol. + $1/2H^2O$ liq.
= $HgCy^2.2AzH^4I.HgI^2.1/2H^2O$ sol. dégage .... cal +15,0

L'iodocyanure de mercure et d'ammonium est un sel triple comme je le montrerai. Le nombre $+ 15^{cal},0$ représente sa chaleur de formation calculée à partir du cyanure de mercure et de l'iodure d'ammonium tous les deux solides. C'est-à-dire que ce nombre représente la chaleur de formation du sel triple calculée à partir des constituants solides ($HgCy^2$. + $2AzH^4Cy$ + HgI^2) diminuée de l'effet thermique correspondant à la transformation dans l'état solide

$$2HgCy^2 + 2AzH^4I = HgCy^2 + 2AzH^4Cy + HgI^2.$$

Et comme cette métamorphose absorbe $-14^{cal},8$. On en déduira :

$HgCy^2$ sol. + $2AzH^4Cy$ sol. + HgI^2 jaune + $1/2H^2O$ liq.
= $HgCy^2.2AzH^4Cy.HgI^2.1/2H^2O$ sol. dégage .... cal +29,8

On peut arriver au même résultat en remarquant que dans l'état dissous la même transformation absorbe $-10^{cal},0$ et comme l'action d'une solution de cyanure de mercure (2 mol.) sur une solution d'iodure d'ammonium (1 mol.) dégage $+4^{cal},5$. On aura :

$HgCy^2$ diss. + $2AzH^4Cy$ diss. + HgI^2 jaune
= $HgCy^2 2AzH^4Cy HgI^2$ diss. dégage .... cal +14,4

Les chaleurs de dissolution des divers sels qui interviennent dans cette équation étant connues on aura en utilisant le même procédé de calcul qu'au début le nombre $+29^{cal},8$.

II. *Iodocyanure de mercure et de sodium.* — Cette combinaison a été découverte par Custer. Elle répond à la formule

$$2HgCy^2.2NaI.4H^2O = HgCy^2.2NaCy.HgI^2.4H^2O.$$

J'ai mesuré sa chaleur de formation à l'aide des données suivantes obtenues vers 16°.

	cal
Dissolution du sel dans l'eau absorbe	—22,8
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + 2NaI ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage...............	+ 5,3
$2HgCy^2$ sol. + eau absorbe..	— 9,0
2NaI sol. + eau dégage..	+ 2,6

On tire des nombres ci-dessus :

$$x - 22,8 = 2^{cal},6 + 5,3 - 6,0$$

d'où

	cal
$2HgCy^2$ sol. + 2NaI sol. + $4H^2O$ liq. $= HgCy^2 2NaCy.HgI^2 4H^2O$ sol. dégage	+24,7

et

	cal
$HgCy^2$ sol. + 2NaCy sol. + HgI^2 jaune + $4H^2O$ liq. $= HgCy^2 2NaCy.HgI^2 4H^2O$ sol. dégage	+33,4

III. *Iodocyanure de mercure et de potassium.* — Ce sel a été étudié successivement par Caillot, Souville, Winckler, Preuss, Baillet et M. Berthelot. Je rappelle les principaux résultats obtenus pour le composé :

$$2HgCy^2 2KI ^1/_2 H^2O = HgCy^2.2KCy.HgI^2.^1/_2H^2O.$$

	cal
Chaleur de dissolution du sel dans l'eau absorbe	—24,8
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + 2KI ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage................	+ 5,4
$2HgCy^2$ sol. + 2KI sol. + $^1/_2H^2O$ liq. $= HgCy^2.2KCy.HgI^2.^1/_2H^2O$ sol. dégage..................	+13,0

Le même procédé de calcul que j'ai indiqué à propos du composé de l'ammonium donne :

	cal
$HgCy^2$ sol. + 2KCy sol. + HgI^2 jaune + $^1/_2H^2O$ liq. $= HgCy^2 2KCy HgI^2.^1/_2H^2O$ sol. dégage.....................	+30,5

IV. *Iodocyanure de mercure et de lithium.* — J'ai signalé ce composé (*Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. **5**, p. 8). Il a pour composition :

$$2HgCy^2.2LiI.7H^2O = HgCy^2.2LiCy.HgI^2.7H^2O.$$

L'étude thermique m'a fourni les données suivantes obtenues vers 15°.

	cal
Dissolution de la combinaison absorbe	—20,7
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + 2LiI ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage.............	+ 5,5
2LiI sol. + eau	+29,8

$$x - 20,7 = 5^{cal},5 - 6,0 + 29,8$$

d'où l'on conclut :

$2HgCy^2$ sol. + 2LiI sol. + $7H^2O$ liq.
 = $HgCy^2.2LiCy.HgI^2.7H^2O$ sol. dégage .... +50,0 cal

V. *Iodocyanure de mercure et de baryum.* — Custer attribue à cette combinaison la formule

$$2HgCy^2.BaI^2.4H^2O.$$

J'ai obtenu le composé :

$$2HgCy^2.BaI^2.6H^2O = HgCy^2.BaCy^2.HgI^2.6H^2O.$$

On a vers 15° :

	cal
Dissolution du sel dans l'eau absorbe	—22,0
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + BaI^2 ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 5,3
BaI^2 sol. + eau dégage	+10,3

$$x - 22,0 = 5^{cal},3 - 6,0 + 10,3$$

d'où l'on déduit :

$2HgCy^2$ sol. + BaI^2 sol. + $6H^2O$ liq.
 = $HgCy^2.BaCy^2.HgI^26H^2O$ sol. dégage .... +31,5 cal

et aussi

$HgCy^2$ sol. + $BaCy^2$ sol. + HgI^2 jaune + $6H^2O$ liq.
 = $HgCy^2.BaCy^2.HgI^2.6H^2O$ sol. dégage .... +35,0 cal

VI. *Iodocyanure de mercure et de strontium.* — Ce sel a été découvert par Custer, qui lui attribue la formule

$$2HgCy^2.StI^2.6H^2O.$$

J'ai obtenu le composé :

$$2HgCy^2.StI^2.6H^2O = HgCy^2.StCy^2.HgI^2.7H^2O.$$

On trouve vers 15° :

	cal
Dissolution du sel dans l'eau absorbe	—21,8
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + StI^2 ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 5,5
$2HgCy^2$ sol. + eau absorbe..	— 6,0
StI^2 sol. + eau dégage..	+20,5

d'où l'on tire :

$2HgCy^2$ sol. + StI^2 sol. + $7H^2O$ liq.
 = $HgCy^2.StCy^2.HgI^3.7H^2O$ sol. dégage.................. +41,8 cal

VII. *Iodocyanure de mercure et de calcium.* — Poggiale, qui a signalé ce composé, lui attribue la formule

$$2HgCy^2.CaI^2.6H^2O.$$

J'ai obtenu le sel

$$2HgCy^2.CaI^2.7H^2O = HgCy^2.CaCy^2.HgI^2.7H^2O.$$

J'ai observé vers 15° que :

	cal
La dissolution de ce sel absorbe	—22,4
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + CaI^2 ($1^{mol} = 4^{lit}$)	+ 5,5
CaI^2 sol. + eau dégage	+27,6

d'où l'on conclut :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + CaI^2 sol. + $7H^2O$ liq. $HgCy^2.CaCy^2.HgI^2.7H^2O$ sol. dégage	+49,5

VIII. *Iodocyanure de mercure et de magnésium.* — J'ai signalé ce composé (*Bull. Soc. chim.*). Il a pour formule

$$2HgCy^2.MgI^2.8H^2O = HgCy^2.MgCy^2.HgI^2.8H^2O.$$

On a vers 15° :

	cal
Dissolution du sel dans l'eau absorbe	—20,0
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + MgI^2 ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 5,3
MgI^2 + eau dégage	+49,8

ce qui donne :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + MgI^2 sol. + $8H^2O$ liq. $= HgCy^2.MgCy^2.HgI^2.8H^2O$ dégage	+69,1

IX. *Iodocyanure de mercure et de cadmium.* — J'ai signalé ce sel (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **5**, p. 8), il répond à la formule

$$2HgCy^2.CdI^2.8H^2O = HgCy^2.CdCy^2.HgI^2.8H^2O.$$

J'ai trouvé vers 15° que :

	cal
La dissolution du sel absorbe	—22,3
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + CdI^2 ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 2,0
CdI^2 sol. + eau absorbe	— 1,0

d'où l'on conclut :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + CdI^2 sol. + $8H^2O$ liq. $= HgCy^2.CdCy^2.HgI^2.8H^2O$ sol. dégage	+17,3

X. *Bromocyanure de mercure et d'ammonium.* — Cette combinaison n'avait pas encore été décrite. En évaporant une liqueur

contenant 100 grammes de cyanure de mercure et 75 grammes de bromure d'ammonium, j'ai obtenu de beaux cristaux répondant à la formule

$$2HgCy^2.2AzH^4Br.2H^2O.$$

On a à 16° :

	cal
Dissolution du sel double absorbe	—21,0
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2AzH^4Br$ ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage	+ 1,06
$2AzH^4Br$ sol. + eau absorbe	— 8,8
$2HgCy^2$ sol. + eau absorbe	— 6,0

$$x - 21,0 = 1^{cal},06 - 8,8 - 6,0$$

d'où

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $2AzH^4Br$ sol. + $2H^2O$ liq. dégage	+ 7,25

XI. *Bromocyanure de mercure et de sodium.* — Ce sel a été découvert par Poggiale. Sa composition répond à la formule

$$2HgCy^2.2NaBr.4H^2O.$$

On trouve vers 15° :

	cal
Dissolution du sel double absorbe	—24,14
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2NaBr$ ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage	+ 0,98
$2NaBr$ + eau absorbe	— 1,2

d'où l'on déduit :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $2NaBr$ sol. + $4H^2O$ liq. dégage	+18,52

XII. *Bromocyanure de mercure et de potassium.* — Brett, Caillot, M. Berthelot se sont occupés de ce sel. Je rappelle les principaux résultats obtenus pour le composé

$$2HgCy^2.2KBr.3H^2O.$$

	cal
Dissolution du sel dans l'eau absorbe	—25,4
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2KBr$ ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage	+ 1,0
$2HgCy^2$ sol. + $2KBr$ sol. + $3H^2O$ liq. dégage	+12,5

XIII. *Bromocyanure de mercure et de lithium.* — J'ai signalé ce composé (*Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. 5, p. 8). Il répond à la formule

$$2HgCy^2.2LiBr.7H^2O.$$

J'ai trouvé vers 15° :

	cal
Dissolution du sel double dans l'eau absorbe	—18,31
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2LiBr$ ($1^{mol} = 2^{lit}$) dégage	+ 1,25
$2LiBr$ sol. + eau dégage	+22,7

d'où l'on conclut :

$2HgCy^2$ sol. + 2LiBr sol. + $7H^2O$ liq. dégage .... $+36,26^{cal}$

XIV. *Bromocyanure de mercure et de baryum.* — Berthemot a décrit le composé

$$2HgCy^2.BaBr^2 6H^2O.$$

J'ai obtenu le sel

$$2HgCy^2.BaBr^2.7H^2O.$$

J'ai observé vers 14° que :

La dissociation du sel double dans l'eau absorbe	$-20,98^{ca}$
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $BaBr^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 1,29
$BaBr^2$ + eau dégage	+ 4,0

d'où l'on tire :

$2HgCy^2$ sol. + $BaBr^2$ sol. + $7H^2O$ liq. dégage .... $+20,27^{cal}$

XV. *Bromocyanure de mercure et de strontium.* — Ce sel a été également découvert par Berthemot. J'ai opéré sur le composé

$$2HgCy^2.StBr^2.6H^2O.$$

J'ai obtenu vers 14° les données suivantes :

Dissolution du sel double dans l'eau absorbe	$-18,6^{cal}$
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $StBr^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 1,24
$StBr^2$ sol. + eau dégage	+16,0

d'où l'on conclut :

$2HgCy^2$ sol. + $StBr^2$ sol. + $6H^2O$ liq. dégage .... $+29,84^{cal}$

XVI. *Bromocyanure de mercure et de calcium.* — Custer lui attribue la formule

$$2HgCy^2.CaBr^2.5H^2O.$$

J'ai obtenu le sel

$$2HgCy^2.CaBr^2.7H^2O.$$

On a à 15° :

Dissolution du sel double dans l'eau absorbe	$-19,82^{cal}$
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $CaBr^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 1,25
$CaBr^2$ sol. + eau dégage	+26,40

d'où l'on tire :

$2HgCy^2$ sol. + $CaBr^2$ sol. + $7H^2O$ liq. dégage .... $+40,47^{cal}$

XVII. *Bromocyanure de mercure et de magnésium.* — J'ai signalé ce composé (*Bull. Soc. chim.*). Il répond à la formule

$$2HgCy^2.MgBr^2.8H^2O.$$

J'ai fait les déterminations suivantes à 14° :

	cal
La dissolution de cette combinaison absorbe	—15,97
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $MgBr^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 1,44
$MgBr^2$ sol. + eau dégage	+43,3

On en conclut :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $MgBr^2$ sol. + $8H^2O$ liq. dégage	+54,7

XVIII. *Bromocyanure de mercure et de zinc.* — J'ai également décrit ce composé (*loc. cit.*). Il répond à la formule

$$2HgCy^2.ZnBr^2.8H^2O.$$

J'ai trouvé vers 16° :

	cal
Dissolution du sel double absorbe	—20,82
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $ZnBr^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 1,33
$ZnBr^2$ sol. + eau dégage	+15,0

Ce qui donne :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $ZnBr^2$ sol. + $8H^2O$ liq. dégage	+31,15

XIX. *Bromocyanure de mercure et de cadmium.* — J'ai signalé ce corps (*loc. cit.*). Sa composition est exprimée par la formule :

$$HgCy^2.CdBr^2.3H^2O.$$

On a à 14° :

	cal
Dissolution du sel double absorbe	—12,5
$HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $CdBr^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 0,6
$CdBr^2$ sol. + eau	+ 0,4

d'où l'on tire :

	cal
$HgCy^2$ sol. + $CdBr^2$ sol. + $3H^2O$ liq. dégage	+10,5

XX. *Chlorocyanure de mercure et d'ammonium.* — Poggiale a décrit le composé

$$2HgCy^2.2AzH^4Cl.$$

J'ai toujours obtenu des hydrates de ce corps. En particulier la combinaison

$$2HgCy^2.2AzH^4Cl.1,5H^2O.$$

On a vers 15° :

	cal
Dissolution du sel absorbe	—15,8
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2AzH^4Cl$ ($1^{mol} = 4^{lit}$)	+ 0,38
$2AzH^4Cl$ + eau absorbe	— 8,0

d'où l'on déduit :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $2AzH^4Cl$ sol. + $1,5H^2O$ liq. dégage	+ 1,5

XXI. *Chlorocyanure de mercure et de sodium.* — Ce sel a été signalé par Poggiale qui lui attribue la formule

$$2HgCy^2.2NaCl.$$

J'ai opéré sur le composé

$$2HgCy^2.2NaCl.2,5H^2O.$$

J'ai trouvé vers 15° que :

	cal
La dissolution du sel double absorbe	—16,2
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2NaCl$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 0,38

On a :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $2NaCl$ sol. + $2,5H^2O$ liq. dégage	+ 7,95

XXII. *Chlorocyanure de mercure et de potassium.* — Desfosses, Brett, Longchamps, M. Berthelot ont étudié cette combinaison.

Voici les principaux résultats relatifs au corps :

$$2HgCy^2.2KCl.2H^2O.$$

	cal
Dissolution du sel absorbe	—20,8
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2KCl$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 0,3
$2HgCy^2$ sol. + $2KCl$ sol. + $2H^2O$ liq. dégage	+ 6,0

XXIII. *Chlorocyanure de mercure et de lithium.* — Je n'ai pu isoler ce composé à l'état solide. J'ai trouvé vers 15° que

	cal
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $2LiCl$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 0,44

XXIV. *Chlorocyanure de mercure et de baryum.* — Poggiale attribue à ce sel la formule

$$2HgCy^2.BaCl^2.4H^2O$$

et Custer a décrit le composé

$$2HgCy^2.BaCl^2.6H^2O.$$

Mes expériences ont porté sur l'hydrate

$$2HgCy^2.BaCl^2.5H^2O.$$

J'ai trouvé vers 15° que :

	cal
La dissolution de cette combinaison absorbe................	—17,1
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $BaCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage..............	+ 0,45

On aura :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $BaCl^2$ sol + $5H^2O$ liq. dégage.......	+13,55

XXV. *Chlorocyanure de mercure et de strontium.* — Ce sel a été signalé par Poggiale. Il a pour formule

$$2HgCy^2.StCl^2.6H^2O.$$

J'ai observé vers 15° :

	cal
Dissolution du sel double absorbe....................... .	—15,8
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $StCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage..............	+ 0,45

d'où l'on conclut, les autres données auxiliaires étant connues :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $StCl^2$ sol + $6H^2O$ liq. dégage.................	+21,25

XXVI. *Chlorocyanure de mercure et de calcium.* — Ce composé a été également découvert par Poggiale. Il a pour formule

$$2HgCy^2.CaCl^2.6H^2O.$$

J'ai trouvé vers 15° que :

	cal
La dissolution du sel double absorbe......................	—14,6
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $CaCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage.............	+ 0,5

On a :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $CaCl^2$ sol. + $6H^2O$ liq. pégage...............	+26,5

XXVII. *Chlorocyanure de mercure et de magnésium.* — Ce sel a été préparé par Poggiale. Il a pour composition

$$2HgCy^2.MgCl^2.6H^2O.$$

J'ai observé vers 16° :

	cal
Dissolution du sel double absorbe...........	—10,3
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $MgCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage............	+ 0,55

D'où l'on déduit :

	cal
$2HgCy^2$ sol. + $MgCl^2$ sol. + $6H^2O$ liq. dégage..............	+40,8

XXVIII. *Chlorocyanure de mercure et de zinc.* — Poggiale a décrit le corps

$$2HgCy^2.ZnCl^2.6H^2O.$$

J'ai obtenu le composé

$$2HgCy^2.ZnCl^2.7H^2O.$$

J'ai trouvé vers 15° :

	cal
La dissolution du sel double dans l'eau absorbe	−13,39
$2HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $ZnCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 0,9
$ZnCl^2$ sol. + eau dégage	+15,6

Ce qui donne :

	cal
$2HgCy^2$ sol + $ZnCl^2$ sol. + $7H^2O$ liq. dégage	+23,89

XXIX. *Chlorocyanure de mercure et de cadmium.* — J'ai signalé (*loc cit.*) le composé

$$HgCy^2.CdCl^2.2H^2O.$$

J'ai observé vers 15° que :

	cal
La dissolution de ce corps dans l'eau absorbe	— 9,3
$HgCy^2$ ($1^{mol} = 8^{lit}$) + $CdCl^2$ ($1^{mol} = 4^{lit}$) dégage	+ 0,38
$CdCl^2$ sol. + eau dégage	+ 2,8
$HgCy^2$ sol. + eau absorbe	— 3,0

d'où l'on tire :

	cal
$HgCy^2$ sol. + $CdCl^2$ sol. + $2H^2O$ liq. dégage	+ 6,48

Constitution des iodocyanures.

L'action exercée par les picrates sur les cyanures métalliques fournit, comme je l'ai fait voir (*Bull. Soc. chim.*) une méthode commode pour distinguer au sein d'une dissolution le cyanogène uni au mercure du même radical combiné aux métaux alcalins, alcalino-terreux, au magnésium, au zinc, au cadmium. C'est cette méthode que j'ai d'abord utilisée pour rechercher si, au sein des solutions obtenues en opposant au cyanure de mercure les sels halogénés du potassium, du sodium, etc., etc., il y a partage du cyanogène entre le mercure et un de ces métaux. Voici comment j'ai poursuivi cette étude :

A. — Dans un tube à essai on verse 10 centimètres cubes de la solution à étudier et on l'additionne d'une petite quantité du picrate de la même base que celle de l'iodure que l'on a fait réagir sur le cyanure de mercure. Puis ce tube est plongé dans un bain

d'eau chauffé vers 30°. On constate ainsi que les solutions des iodocyanures de potassium, de sodium, d'ammonium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de cadmium prennent instantanément la teinte rouge caractéristique de la formation des isopurpurates; ce qui indique qu'elles contiennent une notable proportion de cyanogène non uni au mercure et en combinaison avec le potassium, le sodium, etc., etc.

B. — Les solutions des iodocyanures bleuissent énergiquement le papier rouge de tournesol même à froid ce qui conduit aux mêmes conclusions. On sait, en effet, que le cyanure de mercure n'agit pas sur la teinture de tournesol, ce qui le distingue des cyanures des métaux alcalins et alcalino-terreux qui ramènent au bleu la teinture rouge.

C. — Les acides les plus faibles décomposent instantanément les iodocyanures soit solides soit dissous il y a immédiatement mise en liberté d'iodure mercurique et d'acide cyanhydrique.

D. — Lorsqu'on chauffe ces sels avec précaution, ils dégagent de l'eau et de l'acide cyanhydrique et ils fournissent immédiatement un sublimé abondant d'iodure mercurique. Si l'on élève la température il y a fusion du sel, sublimation abondante d'iodure mercurique et de mercure puis dégagement de cyanogène et formation sur les parois du tube de proto-iodure de mercure.

Tous ces faits montrent que les systèmes salins obtenus en opposant au cyanure de mercure les iodures des métaux alcalins et alcalino-terreux sont des composés plus complexes que ceux qui résulteraient simplement de l'union des sels en présence. Ils sont du type $HgCy^2.MCy^2.HgI^2.nH^2O$ tant dans l'état solide que dans l'état dissous.

Discussion thermochimique. — Nous avons trouvé que la réaction ($2HgCy^2$ diss. + MI^2 diss.) dégageait :

	cal
Dans le cas de $MI^2 = 2AzH^4I$	+ 4,5
En moyenne pour les autres iodures	+ 5,4

Mais nous venons de voir qu'au sein de ces dissolutions il se produisait des doubles décompositions telles que :

$$2HgCy^2 \text{ diss.} + MI^2 \text{ diss.} = HgCy^2 \text{ diss.} + 2MCy^2 \text{ diss.} + HgI^2 \text{ jaune}$$

lesquelles absorbent :

	cal
En moyenne	− 9,2
Pour l'ammonium..............................	−10,0

Il en résulte que la formation des iodocyanures dissous, calculée

à partir du cyanure de mercure dissous, du cyanure alcalin ou alcalino-terreux générateur également dissous et de l'iodure mercurique jaune dégage :

	cal
Pour les sels de Ba, Mg	+14,4
— de K, AzH^4	+14,5
— de Na	+14,6
— de Li, Ca, St	+14,8
Soit en moyenne	+14,6

Mais, comme la formation des cyanures doubles dissous, $HgCy^2.MCy^2$ calculée de la même façon dégage :

	cal
Pour les sels de K, Na, AzH^4, Ba, Mg	+12,4
— de Li, Ca, St	+12,6

on en conclut que l'union de ces cyanures doubles avec l'iodure mercurique jaune dégage $+2^{cal},15$ en moyenne. Ce nombre $+2^{cal},15$ explique la facile décomposition des iodocyanures en cyanures doubles, mercurico-potassique, mercurico-sodique, etc., etc., et iodure mercurique rouge. En effet, la transformation d'une molécule d'iodure jaune en iodure rouge dégage $3^{cal},0$ et l'union de cette molécule d'iodure jaune avec les cyanures doubles, mercurico-alcalins ou mercurico-alcalino-terreux dégage $+2^{cal},15$ seulement. Aussi cette dernière combinaison ne se produit qu'à la faveur de la chaleur dégagée par l'hydratation des iodocyanures; elle est très instable, le système $(HgCy^2MgCy^2)$ dissous $+ HgI^2$ rouge précipité l'emportant de près de $+1^{cal},6$ sur le système $(HgCy^2.MCy^2.HgI^2)$ dissous.

Constitution des bromocyanures.

A. — Les solutions des bromocyanures traitées par les picrates n'engendrent pas immédiatement d'isopurpurates, contrairement à ce qui se produit avec les iodocyanures. A la longue, ces liqueurs prennent une légère teinte rouge. Ces faits montrent que dans ces solutions la plus grande partie du cyanogène reste unie au mercure c'est-à-dire qu'elles contiennent principalement des sels doubles du type $2HgCy^2MBr^2$ et une petite quantité des sels triples $HgCy^2.MCy^2.HgBr^2$.

Le même réactif permet de constater que la proportion du système triple croît avec la température.

B. — Les solutions des bromocyanures bleuissent légèrement même à froid, le tournesol (le phénomène est bien moins marqué qu'avec les iodocyanures et n'est pas, comme avec ces derniers,

instantané) ce qui indique qu'elles contiennent une petite quantité de cyanogène non uni au mercure, et en combinaison avec le potassium, le sodium, etc., etc.

C. — Les bromocyanures, étant chauffés doucement, dégagent de la vapeur d'eau et fondent; ils ne fournissent pas d'abord de sublimé de bromure mercurique, mais si l'on chauffe plus fort ils noircissent et dégagent en même temps du mercure et du cyanogène et il se sublime du cyanure et du bromure mercurique mais surtout du bromure mercureux engendré par réaction complexe. On voit que la décomposition pyrogénée de ces composés est bien différente de celle des iodocyanures.

Discussion thermique. — La transformation

$$2HgCy^2 \text{ diss.} + MBr^2 \text{ diss.}$$

en

$$HgCy^2 \text{ diss.} + MCy^2 \text{ diss.} + HgBr^2 \text{ diss.}$$

absorberait en moyenne $-21^{cal},7$ quantité qui devrait être compensée par la formation des cyanures doubles $HgCy^2MCy^2$ soit $+12^{cal},5$ et par leur union avec $HgBr^2$ qui devrait dégager $+8^{cal},3$. Un pareil effet thermique est en opposition avec les faits suivants. L'étude des sels doubles engendrés par les sels de mercure a permis de constater que les chaleurs de formation des combinaisons iodées étaient toujours supérieures à celles des composés bromés, plus fortes elles-mêmes que celles des dérivés chlorés. Or, je viens de montrer que l'union de l'iodure mercurique avec les cyanures doubles, mercurico-alcalins, etc., etc., dégage $+2^{cal},15$. Le bromure mercurique, en s'unissant avec les mêmes cyanures doubles devrait donc dégager une quantité de chaleur inférieure à $+2^{cal},15$ et, par suite, la formation des sels triples $HgCy^2.MCy^2\ HgBr^2$ dissous, calculée à partir du cyanure de mercure dissous et du bromure de sodium dissous, se ferait avec absorption de chaleur de $-6^{cal},6$ au minimum. L'expérience nous a montré, au contraire, que cette réaction dégageait $+1^{cal},1$. La discussion thermique confirme donc les conclusions déduites des propriétés chimiques des dissolutions étudiées.

Constitution des chlorocyanures.

A. — A la température de 30° les solutions des chlorocyanures ne fournissent pas avec les picrates la teinte rouge caractéristique de la formation des isopurpurates. Presque tout le cyanogène qu'elles contiennent est donc uni au mercure.

En portant à l'ébullition ces dissolutions additionnées de picrate,

on constate au bout de quelques instants la production d'une très légère teinte rouge. Ce fait montre que, sous l'influence de la chaleur, la très faible dose du système triple $HgCy^2MCy^2HgCl^2$ que pouvait renfermer la liqueur a été augmentée. Les expériences suivantes permettent de faire ressortir cette action de la chaleur.

B. — Chauffons séparément des solutions de cyanure de mercure d'une part et d'un chlorure d'autre part, un papier de tournesol rouge plongé dans ces liqueurs conserve sa teinte. Mêlons les dissolutions : le papier devient bleu comme cela se produit avec les dissolutions qui contiennent les cyanures alcalins ou alcalino-terreux.

A froid, rien de semblable ne se produit. Ce qui montre que, sous l'influence de la chaleur une certaine quantité de cyanure alcalin ou alcalino-terreux a été engendrée.

C. — Sous l'influence de la chaleur, les chlorocyanures solides se conduisent comme les bromocyanures et se distinguent nettement des iodocyanures.

Discussion thermique. — La transformation de $2HgCy^2 + MCl^2$ en $HgCy^2 + MCy^2 + HgCl^2$ absorberait $-33^{cal},5$ dans l'état dissous, quantité qui devrait être compensée par la formation des cyanures doubles $HgCy^2.MCy^2$ soit $+12^{cal},5$ et par leur union avec $HgCl^2$ qui devrait alors dégager $+21^{cal},0$.

Un pareil effet thermique est en contradiction avec tous les faits observés pour les combinaisons du même genre et avec les propriétés de ces composés.

Conclusions.

1° Les iodocyanures sont, tant dans l'état solide que dans l'état dissous, des sels triples du type $HgCy^2.MCy^2.HgI^2.nH^2O$;

2° Les dissolutions des bromocyanures contiennent des sels doubles du type $2HgCy^2.MBr^2.nH^2O$ avec une certaine proportion du sel triple isomère $HgCy^2.MCy^2.HgBr^2.nH^2O$ dont on peut augmenter la dose par la chaleur;

3° Les chlorocyanures dissous sont des sels doubles tels que $2HgCy^2.MCl^2.nH^2O$. Sous l'influence de la chaleur, ils se transforment partiellement en sels triples isomériques $HgCy^2.MCy^2.HgCl^2.nH^2O$, composés qui existent déjà à froid en très faible quantité dans la liqueur;

4° Dans l'état solide, les chlorocyanures et les bromocyanures constituent des édifices complexes tendant plutôt vers le système double;

5° La simple inspection des données thermiques mesurées au cours de ce travail montre qu'il existe entre ces quantités certaines relations. Mais c'est là un sujet que je développerai dans un autre mémoire et que je veux simplement indiquer ici, sans y insister.

N° 191. — Sur quelques sels d'argent du ruthénium nitrosé; par M. L. BRIZARD.

L'addition de nitrate d'argent à des chlorures des métaux du groupe du platine produit généralement des précipités colorés, sortes de laques, de compositions mal définies, variables avec la concentration des liqueurs; aussi ne peut-on pas admettre que, dans ces corps, le chlorure d'argent joue le même rôle que le chlorure de potassium, par exemple, dans les chlorures doubles alcalins.

Traite-t-on, en particulier, le chlorure double de ruthénium nitrosé et de potassium par le nitrate d'argent, on obtient une sorte de laque de couleur rose, plus ou moins pâle, et dont la composition, d'ailleurs variable, ne correspond pas à celle du chlorure double de ruthénium nitrosé et d'argent.

Il n'en est plus de même si l'on remplace le nitrate d'argent par une solution ammoniacale de chlorure d'argent.

Chlororuthénate nitrosé d'argent ammoniacal $Ru.AzO.Cl^3.2AgCl.AzH^3$.

Le chlorure double de ruthénium nitrosé et de potassium, traité par une solution de chlorure ou de bromure d'argent dans l'ammoniaque, donne immédiatement un précipité cristallin rose, dont l'analyse m'a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Ru	101.4	19.04	18.71
AzO	30	»	5.54
5Cl	177.5	32.65	32.75
2Ag	216	38.51	39.85
AzH^3	17	3.11	3.14
	541.9		99.99

Cette poudre cristalline est décomposée par l'eau, en abandonnant du chlorure d'argent; c'est ce qui explique le nombre un peu faible trouvé dans le dosage de l'argent, et le nombre un peu trop fort trouvé pour le ruthénium.

Ce corps est légèrement soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans l'hyposulfite de sodium et dans le cyanure de potassium; cette dernière solution, chauffée, se décolore avant l'ébullition si elle contient un assez grand excès de cyanure; il se forme, dans ces conditions, du ruthénocyanure de potassium $RuCy^6K^4$.

L'acide chlorhydrique le décompose et en sépare du chlorure d'argent.

Sous l'action de la chaleur, il fond d'abord, puis se décompose en dégageant d'abondantes fumées de chlorure d'ammonium.

Bromoruthénate nitrosé d'argent ammoniacal
$Ru.AzO.Br^3.2AgBr.AzH^3$.

Si, au lieu d'un chlororuthénate nitrosé alcalin, on prend un bromoruthénate, et qu'on le traite comme précédemment par une solution ammoniacale de chlorure ou de bromure d'argent, on obtient immédiatement un précipité vert clair qui est le composé bromé correspondant au composé chloré précédent.

		Trouvé.	Calculé.
Ru	101.4	13.25	13.26
AzO	30	»	3.92
5Br..............	400	»	52.33
2Ag	216	28.20	28.25
AzH^3	17	2.16	2.22
	764.4		99.98

Les propriétés de ce corps sont complètement analogues à celles du chlororuthénate : légèrement soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans l'hyposulfite de sodium et dans le cyanure de potassium; cette dernière solution, chauffée à l'ébullition se décolore en donnant du ruthénocyanure de potassium.

Sous l'action de la chaleur, il commence par fondre, puis se décompose en dégageant des fumées de bromure d'ammonium.

Iodoruthénate nitrosé d'argent ammoniacal.

Lorsqu'on traite de même une solution d'iodoruthénate nitrosé alcalin par une solution ammoniacale de chlorure ou de bromure d'argent, on obtient un précipité rouge brun qui se décompose aussitôt en laissant un précipité d'iodure d'argent. Il est probable que le précipité brun qui se forme tout d'abord est l'iodure double correspondant aux deux sels précédents, et que cet iodure, moins stable en présence de l'eau, est décomposé immédiatement.

N° 192. — Action du chlorure de carbonyle sur la dithio-acétylacétone; par M. V. VAILLANT.

30 grammes de dithioacétylacétone $C^{10}H^{14}S^2O^4$, en solution dans le benzène, ont été additionnés d'un excès de chlorure de carbonyle, également en solution benzénique, et abandonnés pendant environ deux mois à la température ordinaire.

La solution a été ensuite évaporée à siccité; la majeure partie de la dithioacétylacétone était restée inaltérée, mais il s'était formé une petite quantité d'une substance cristallisant en petites aiguilles souillées d'une huile brune.

Le mélange a été alors repris par l'alcool, dans lequel la dithioacétylacétone est peu soluble à froid, et la petite quantité de ce composé, qui s'était dissoute, précipitée à l'état de dithioacétylacétonate de cuivre. La substance restée en solution a été purifiée par cristallisation et expression.

Ce dérivé se présente sous l'aspect de fines aiguilles blanches, d'apparence soyeuse, jaunissant et s'altérant promptement à la lumière et très solubles dans le chloroforme.

Son point de fusion a été trouvé de 123-124°. Soumise à l'analyse, cette substance, qui ne contient pas de soufre, a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,652
CO^2	1,508
H^2O	0,350

soit en centièmes :

C	63.08
H	5.97
O (par diff.)	29.95

Ce composé présente les propriétés et la composition du diméthyldiacétylpyrone

CO
CH^3-CO-C ╱ ╲ C-CO-CH^3
CH^3-C ‖ ‖ C-CH^3
╲ ╱
O

obtenu par MM. Thomas et Lefèvre (*Bull. Soc. ch.*, t. **50**, p. 193) par l'action du chlorure de carbonyle sur l'acétylacétonate de cuivre

CH^3-CO-CH-CO-CH^3
>Cu
CH^3-CO-CH-CO-CH^3

On a, en effet, pour le dimétyldiacétylpyrone

C....................................	63.46 %
H....................................	5.77
O....................................	30.77

En admettant, comme très probable pour la dithioacétylacétone, la formule de constitution

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \quad\quad \rangle S^2 \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

sur laquelle nous reviendrons ultérieurement, la réaction s'explique facilement.

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \quad\quad \rangle S^2 \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array} + COCl^2 = \begin{array}{c} CH^3\text{-}C = C\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ O\langle \quad\quad \rangle CO \\ CH^3\text{-}C = C\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array} + H^2O + S^2Cl^2$$

Le groupement carbonyle se substitue aux deux atomes de soufre de la molécule, il y a perte d'une molécule d'eau et formation d'un dérivé à chaîne fermée.

(Travail fait à la Faculté des sciences de Lille, laboratoire de M. Buisine.)

N° 193. — Sur la recherche et la présence de la laccase dans les végétaux; par M. G. BERTRAND.

J'ai montré que la laccase, extraite du latex de l'arbre à laque, se rapproche des ferments diastasiques par l'ensemble de ses propriétés, mais qu'au lieu de produire des hydrolyses, elle provoque des oxydations directes (1). C'est ainsi que, sous son influence, des corps artificiels, comme l'hydroquinone et le pyrogallol, ou naturels, comme le laccol, l'acide gallique et le tannin, absorbent l'oxygène de l'air et dégagent du gaz carbonique.

Ces réactions sont d'autant plus importantes que la laccase se rencontre, ainsi que je l'ai déjà annoncé, non seulement dans le latex de l'arbre à laque, mais encore chez un grand nombre de plantes. Dès le début, je l'avais recherchée dans certains organes, tels que le fruit du marronnier ou la racine de betterave, dont la cassure prend à l'air une coloration brune ou noire; mais, depuis, je l'ai

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **11**, p. 718, et t. **13**, p. 361.

retrouvée si souvent qu'elle doit exister chez presque tous les végétaux.

J'ai utilisé, pour la mettre en évidence, l'action qu'elle exerce sur le laccol, sur l'hydroquinone et surtout sur le pyrogallol en solution au centième. En outre, je me suis servi d'une autre réaction que je n'avais pas encore signalée et qui est extrêmement sensible : c'est la coloration bleue prise par la résine de gayac, en s'oxydant sous l'influence combinée de l'air et de la laccase. Il suffit de verser quelques gouttes d'une solution alcoolique de *résine* de gayac dans un suc végétal, même très pauvre en laccase, pour que l'émulsion blanche obtenue se colore très rapidement en bleu. Si la laccase est abondante, on observe même une oxydation plus profonde : l'émulsion devient d'abord d'un beau bleu, puis elle passe lentement au vert et finalement au jaune pâle (2).

Cette réaction est aussi très commode, et l'on peut souvent reconnaître qu'un organe végétal renferme de la laccase en le coupant et en imbibant la section fraîche avec de la teinture de gayac : la section se colore presque aussitôt en bleu. Il en est ainsi avec un grand nombre d'organes parenchymateux et incolores, parmi lesquels on peut citer, comme exemples, les tubercules du dahlia et de la pomme de terre, le rhizome du balisier, les racines de la betterave et du navet, la tige de l'asperge, les pétales du gardénia, les pommes, les poires, les coings, etc.

Ce n'est pas simplement en me basant sur les propriétés du suc cellulaire des plantes, avant et après chauffage, que j'ai conclu à la présence de la laccase dans ce suc. Le plus souvent, j'ai isolé la laccase. Il m'a suffi pour cela d'employer la méthode que j'ai déjà décrite au sujet du latex, mais en la modifiant un peu, suivant les cas.

Avec les racines et les fruits parenchymateux, les rhizomes, les tubercules, le suc cellulaire était précipité, aussitôt après son extraction, par deux fois son volume d'alcool. On a cependant fait exception à cette règle pour le suc de dahlia, à cause de la grande

(2) Il ne faut pas confondre cette réaction avec celle qui a été indiquée par Schœnbein et qui consiste dans la coloration bleue de la teinture de gayac par un *mélange d'eau oxygénée et de diastase ordinaire*. (*Journ. f. prat. ch.*, t. **105**, p. 219; 1868.) Ici, en effet, la diastase et l'eau oxygénée se décomposent mutuellement et c'est l'oxygène mis en liberté dans cette réaction qui se porte sur la résine et la colore en bleue. J'ai reconnu qu'on peut remplacer la diastase par une trace de bioxyde de manganèse ou d'un corps analogue et obtenir le même résultat, et, de plus, que tous ces mélanges d'eau oxygénée et de diastase, ou d'oxyde de manganèse, etc., transforment presque instantanément l'hydroquinone en quinhydrone et le pyrogallol en purpurogalline.

quantité d'inuline qu'il renferme et qui aurait beaucoup gêné par la suite. Les racines tuberculeuses de cette plante ont été rapidement râpées et pressées et le suc additionné du tiers seulement de son volume d'alcool. Cela a suffi pour produire un précipité floconneux exempt d'inuline mais contenant presque toute la laccase. Après quelques minutes de repos, ce précipité, séparé de la liqueur surnageante par décantation, a été réparti sur plusieurs filtres; de cette manière on a pu l'isoler de son eau-mère avant que celle-ci laissât déposer l'inuline. Quant, au contraire, il s'agissait d'organes verts, le suc était saturé de chloroforme et abandonné à lui-même; il se coagulait alors spontanément et, vingt-quatre heures après, on obtenait aisément par filtration un liquide limpide qu'on précipitait par l'alcool.

Dans tous les cas, le précipité alcoolique était lavé à l'alcool à 60 0/0, bien égoutté, puis repris par l'eau. Après quelques heures de contact, on jetait la bouillie claire sur un filtre et la solution limpide était reçue dans cinq fois son volume d'alcool. C'est dans le nouveau précipité recueilli et desséché dans le vide, que j'ai recherché et établi la présence de la laccase.

Un grand nombre d'expériences m'ont appris que ce sont, en général, les organes en voie de développement rapide qui sont les seuls riches en laccase. Si l'on compare entre eux des organes d'âges différents, on trouve toujours que ce sont les plus anciens qui donnent les produits les moins actifs. Il arrive ainsi que certains organes végétaux qui, au début de leur croissance, donnaient un produit agissant avec netteté sur le pyrogallol et l'hydroquinone, ne fournissent plus, par la suite, qu'un produit pauvre, colorant à peine la résine de gayac. Si même, on les emploie lorsqu'ils sont encore plus âgés, il devient impossible d'en extraire la laccase (1) et leur suc cellulaire seul manifeste des propriétés oxydantes.

Voici la liste des plantes ou parties de plantes qui m'ont donné un résultat positif dans la recherche de la laccase. Celles qui, par leur richesse jointe à d'autres circonstances favorables, se prêtent le mieux à la préparation du ferment à l'état solide ont leur nom précédé d'un astérisque. Ce sont presque toujours des feuilles à développement rapide et d'un vert foncé. J'ajouterai qu'elles sont cependant moins riches que le latex de l'arbre à laque.

(1) Parceque les précipitations successives diminuent l'activité de cette substance et que les matières albuminoïdes, insolubilisées par le contact de l'alcool, retiennent toujours une partie du ferment et jusqu'à la totalité, s'il y en a peu.

Riches.

* Arbre à laque (latex);
Staphysaigre, érable, vigne vierge, vernis du Japon, * luzerne, * trèfle, potiron, corniflo nageant, lilas, * pomme de terre, menthe pouliot, maïs, ray-grass (feuilles);
Marchantia polymorpha (thalle);
Potiron (fruit très jeune);
Balisier (rhizome).

Moins riches ou pauvres.

Navet, carotte, betterave, dahlia (racines);
Pomme de terre (tubercules et germes);
Monotrope, cuscute, asperge (tiges);
Robinier, vigne, topinambour, betterave (feuilles);
Gardenia, potiron (fleurs : pétales);
Abricotier, pommier, cognassier, marronnier, vigne (fruits);
Fougère mâle (frondes);
Gommes arabique et du Sénégal; gluten frais.

Très pauvres.

Radis (racine cultivée);
Rhapontic, iris de Florence, pin laricio, thuya occidental (feuilles);

Il n'y a plus de laccase dans les fruits suivants, arrivés à maturité complète : framboises, sorbes des oiseleurs, groseilles blanches, tomates, et ce qui paraît exceptionnel, je n'ai pu déceler sa présence dans le suc cellulaire des feuilles de Ginkgo biloba.

(Travail fait au laboratoire de Chimie du Muséum.)

N° 194. — Sur le dosage du tannin dans les vins; par M. E. MANCEAU.

Nous avons entrepris, au cours de l'année 1893, des recherches sur les procédés usuels de dosage du tannin dans les vins. Quatre méthodes ont été étudiées :

1° Dosage par une solution titrée de gélatine ;

2° Dosage par le perchlorure de fer ;

3° Dosage par l'acétate de zinc ;

4° Enfin, le procédé reposant sur l'emploi de cordes à boyaux, proposé par M. Girard.

L'analyse d'un même échantillon par ces quatre procédés nous a toujours fourni quatre chiffres différents ; bien plus, aucune des trois premières méthodes appliquée à diverses reprises à des échantillons identiques n'a donné de résultats concordants.

Des recherches ultérieures, encore inédites, nous ont montré que les chiffres obtenus par l'une quelconque de ces trois méthodes dépendaient : 1° de la dilution ; 2° de la température ; 3° de la proportion d'alcool, des acides, des sels.

Ces chiffres sont toujours inférieurs à ceux que fournit la méthode de M. Girard et nous pouvons même ajouter que nous ne connaissons aucun procédé de dosage, reposant sur la précipitation du tannin par une gélatine soluble ou un sel métallique, qui permette de retirer tout le tannin d'une dissolution. Nous avons étudié les réactions utilisées dans ces divers dosages et pourrons revenir, en précisant, sur les causes de ces différences.

Seules, les peaux et membranes animales, telles que la corde à boyaux (méthode Girard), peuvent fixer tout le tannin d'une dissolution.

La méthode de M. Girard serait donc, parmi celles étudiées, la seule exacte. Malheureusement, elle exige de longues et minutieuses manipulations, elle perd toute précision pour le dosage de faibles quantités de tannin ; elle est, en particulier, inapplicable aux vins de Champagne qui renferment, en moyenne, 20 milligrammes de tannin par litre.

Un nouveau mode de procéder, que nous appliquons depuis deux ans au dosage du tannin dans les vins de Champagne, repose sur l'emploi combiné de la corde à boyaux et du permanganate de potassium. Il exige une préparation des cordes extrêmement minutieuse, mais il doit à l'emploi du permanganate une sensibilité parfaitement en rapport avec la faible quantité de substance à doser, et son exécution facile le rend d'une pratique courante.

Le mode opératoire est le suivant :

Environ 100 centimètres cubes de vin (s'il s'agit d'un vin pauvre en tannin comme le vin de Champagne) sont placés dans un petit flacon bouché à l'émeri avec 1 gramme de corde à boyaux.

Après une semaine, à la température d'environ 15°, on peut être certain que tout le tannin est fixé par la corde.

On procède alors au titrage. On a préparé au préalable une solution de permanganate de potasse, telle que 1 centimètre cube corresponde exactement à $0^{mgr},2$ de tannin pur, ainsi qu'une solution sulfurique d'indigotine contenant 1 gramme d'indigotine par litre.

Deux vases cylindriques en verre blanc (vases de piles), de 2 litres, sont disposés en pleine lumière, sur deux feuilles de papier blanc. Dans l'un d'eux on verse 1,500 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes de la solution d'indigotine et 25 centi-

mètres cubes du vin primitif, non traité; dans le second on versera 1,500 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes de la solution d'indigotine et 25 centimètres cubes du vin privé de son tannin par la corde à boyaux.

Au moyen d'une burette graduée, addition est faite du permanganate dans le premier vase jusqu'à l'apparition d'une teinte jaune très clair. Pour faciliter l'oxydation, on agite fréquemment le liquide avec une spatule. Même opération est faite pour le second vase de pile jusqu'à l'apparition d'une teinte rigoureusement identique à celle du premier vase. C'est là, à coup sûr, le point délicat de la méthode, mais en examinant comparativement, en profondeur, les mêmes épaisseurs des liquides, placés sur même fond, en lumière identique, les moindres différences sont appréciables.

Les deux volumes de permanganate sont notés; la différence fait connaître le poids de tannin correspondant à 25 centimètres cubes de vin.

Les cordes à boyaux que nous employons sont des cordes à violon, non huilées, du commerce, soumises à des lavages prolongés avec l'eau alcoolisée, l'eau acidulée, l'eau pure jusqu'à ce que la membrane ne cède à ces dissolvants aucune substance réduisant à froid le permanganate.

Nous ferons remarquer que le chiffre fourni par notre méthode n'a pas la même signification que celui obtenu par la méthode Girard. Par ce dernier procédé on obtiendrait, en effet, le poids total des divers tannins du vin, tandis que nous évaluons le poids de gallotannin correspondant à ces œnotannins.

C'est, en somme, un résultat analogue à celui qu'on obtient lorsque, saturant un vin par une liqueur alcaline titrée, on évalue l'acidité totale en acide sulfurique ou tartrique. Ce procédé de dosage nous a donné, pour les vins de Champagne, des chiffres variant, pour plusieurs centaines d'échantillons, de 8 à 50 milligrammes de gallotannin par litre.

Dans les moûts de la dernière récolte, nous avons trouvé de 15 à 20 milligrammes par litre.

Sa sensibilité nous a permis de reconnaître certains faits que nos connaissances actuelles sur les combinaisons du tannin et de la gélatine ne permettaient pas d'expliquer. Tel, par exemple, celui-ci: un vin de Champagne collé et clarifié à l'aide de 3 grammes de colle de poisson par hectolitre présentait la même richesse en tannin avant et après collage. L'analyse a porté, bien entendu, sur des échantillons limpides.

Nous avons pu étudier et préciser ces réactions, qui se produisent lors du collage des vins.

Bien qu'imaginé spécialement en vue des vins de Champagne, ce dosage est applicable, comme nous l'avons vérifié, à tous les vins, blancs et rouges; si le vin est très tannisé, on l'étend, avec de l'eau, à un volume connu et on opère ensuite comme nous l'avons indiqué pour les vins de Champagne.

De même, en employant des solutions de dilution convenable, le procédé peut servir à l'examen des tannins commerciaux.

N° 195. — Température de congélation des liquides de l'organisme. Application à l'analyse du lait; par **M. J. WINTER.**

Un certain nombre de faits, qu'il est inutile de rappeler ici, me conduisirent à admettre, il y a quelques années déjà, l'existence de limites entre lesquelles se meuvent les modifications chimiques de l'organisme vivant. C'est la détermination de ces limites qui m'amena à étudier, entre autres propriétés des liquides de l'économie, leur concentration moléculaire. Je me suis servi à cet effet de la cryoscopie, d'après les travaux bien connus de M. Raoult sur les dissolutions. Les résultats de ces recherches ont été résumés, il y a quelques jours à peine, dans une note à l'Académie des sciences (11 novembre 1895). Dans cette note, j'ai laissé dans l'ombre quelques éléments de détail que je tiens à préciser ici. Voici d'abord les faits :

1° *Le sérum sanguin et le lait sont équimoléculaires et leur concentration moléculaire est la même chez les diverses espèces animales que j'ai examinées;*

2° *Les liquides de ponction, hydrocèle, etc., ont également le même point de congélation que le sérum du sang.* C'est tout au plus si l'on observe parfois de très petits écarts, évidemment dus à des oscillations autour de l'état d'équilibre final;

3° Les liquides (urines, suc gastrique) qui subissent nécessairement les fluctuations de l'alimentation, s'écartent, en général, de la concentration moléculaire normale. Ces écarts, comme je le montrerai par de nombreux exemples quand j'étudierai chacun de ces liquides en particulier, sont des nécessités fonctionnelles et présentent par cela même un grand intérêt pratique. Dans certaines conditions que je préciserai ultérieurement, ces liquides eux-mêmes se mettent en équilibre avec le sérum. Mais pour l'urine, ces conditions sont pathologiques.

En somme, abstraction faite des exceptions parfaitement justi-

fiées que je viens de mentionner, la loi paraît générale. Elle nous montre *tout l'organisme en équilibre osmotique* et se présente comme devant être très féconde en conséquences.

Parmi ces conséquences il en est une qui intéresse tout particulièrement l'alimentatien et la chimie pratique. Elle constitue l'objet principal de cette note. *Je veux parler de la constance de la température de congélation du lait pur*. Cette propriété remarquable, physiologique, me parait appelée à servir de contrôle simple et sûr de l'état de pureté et de conservation du lait, en même temps que de sa valeur alimentaire en vertu de son isotonie avec le sérum.

L'altération spontanée du lait abaisse rapidement son point de congélation normal; l'addition d'eau le relève. Dans ces conditions il devient possible, comme on va le voir plus loin, de déterminer très exactement le mouillage d'un lait.

Tout d'abord, voici un certain nombre d'exemples normaux. Les laits employés aux recherches proviennent de diverses régions de France. Quelques-uns de ces laits ont donc voyagé, et les petits écarts que l'on constate parfois, sont certainement liés à cette circonstance.

Les autres proviennent, soit de Paris, soit des environs. Je dois à l'obligeance de M. Hauser, qui a bien voulu les recueillir lui-même, et qui a suivi ces recherches de très près, d'avoir pu me procurer des laits d'une ferme de Villeneuve Saint-Georges. Des laits du No... m'ont été expédiés dans les meilleures conditions possibles, grâce à l'obligeance de mon ami et collaborateur M. Carrion. D'autres amis se sont mis à ma disposition pour me permettre d'opérer sur des laits de pureté non suspecte. Je leur adresse ici mes remerciements.

Δ est l'abaissement observé, D le poids spécifique, R le résidu. Je tiens à établir le tableau comparatif de ces trois éléments, dont les deux derniers constituent depuis longtemps le pivot des analyses du lait. Les chiffres de R se rapportent à 100 centimètres cubes de lait.

TABLEAU

	Δ.	D.	R.
	°		gr
Lait de vache (Eure)	0,55	1,0296	12,50
	0,57	1,0314	12,20
	0,57	1,0305	12,80
Lait de vache (Nord)	0,55	1,0323	12,85
	0,55	1,0318	14,20
	0,53	1,0327	16,0
ait de vache (Villeneuve-Saint-Georges)	0,56	1,0318	13,30
	0,55	1,0357	12,35
	0.55	1,0355	11,45
	0,55	1,0318	11,10
	0,55	1,0352	12,35
	0,55	1,0346	12,0
Lait de vache (Paris)	0,55	1,0339	11,40
	0,55	1,0394	15,75
	0,55	1,0298	13,25
	0,55	1,0348	12,80
	0,53	1,0293	13,70
	0,55	1,0333	14,65
	0,55	1,0369	14,75
	0,55	»	16,10
Lait de chèvre	0,57	1,0359	17,45
Lait d'ânesse	0,55	1,0373	10,0
	0,55	1,0369	9,65
Lait de femme	0,55	1,0271	15,40
	0,56	1,0319	14,10
	0,55	1,0314	11,80
Lait stérilisé (Gallia)	0,55	1,0323	13,50

On voit qu'il est possible de compter sur la constance du point de congélation, alors que les densités et les résidus varient parfois dans des limites très considérables. Peut-être, avec des thermomètres de très grande sensibilité (à 1/100e de degré), observerait-on des petites oscillations de 1 à 1/2 centième de degré qui ont pu quelquefois m'échapper.

Je ne connais pas, en somme, de méthode de contrôle, pour le lait, aussi constante, aussi simple et plus difficile à tourner par la fraude.

Si j'en juge par les résultats ci-dessus il faut au moins vingt-quatre heures pour que le lait, par altération spontanée, modifie sensiblement son point de congélation.

Après ce temps, et surtout en été, Δ croît rapidement, et vers le quatrième ou cinquième jour, peut atteindre 0,80. Le fait est important à noter; nous en verrons une des raisons plus bas. Les autres sont purement théoriques.

Le but principal de l'analyse courante du lait, c'est la détermi-

nation du mouillage. Le problème, avec les données ci-dessus, devient facile, sauf quelques restrictions que j'examinerai plus loin.

Si l'on admet que l'addition d'eau est proportionnelle à la différence d'abaissement observée, on peut immédiatement écrire la formule donnant le pourcentage, soit :

$$\frac{a - \Delta}{a}$$

a étant l'abaissement normal $= 0,55$ et Δ l'abaissement observé. Nous allons examiner le problème d'une façon un peu plus générale.

D'après la formule de M. Raoult, on a, normalement, pour le lait :

$$a = K\frac{n}{g} = \text{const.} = 0,55$$

n étant le nombre de molécules dans le poids g d'eau et K une constante qui va disparaître d'ailleurs.

n et g sont deux variables liées entre elles par la relation conditionnelle $\frac{n}{g}$ constante. Si l'on donne à g une valeur arbitraire quelconque, soit 100 pour plus de simplicité, n est complètement déterminé. On a alors :

$$100a = Kn.$$

D'autre part, le mélange suspect donne :

$$\Delta = K\frac{n}{100 + x}$$

puisque le même nombre de molécules se trouve dilué dans le poids $100 + x$ d'eau. On a donc :

$$100a = \Delta(100 + x)$$

ou

$$x = \frac{100(a - \Delta)}{\Delta}.$$

x est le poids d'eau contenu en excès dans le volume de lait suspect qui a pour expression $\frac{100 + x + R}{D}$, R étant le résidu fixe et D le poids spécifique du mélange. Ce volume est connu quand x et R et D le sont.

Il n'y a plus qu'à généraliser et à rapporter à un volume V quelconque de mélange.

On obtient ainsi, toutes réductions opérées :

$$E = VD \cdot \frac{100(a - \Delta)}{100a + \Delta R}.$$

E étant le poids d'eau contenu en excès dans le volume V de lait examiné, R est calculé pour $100 + x$ gr. d'eau du mélange.

On peut poser $100a = Q = 55$, ce qui donne :

$$E = VD \cdot \frac{Q - 100\Delta}{Q + \Delta R}. \quad (1)$$

Si l'on confond le poids du mélange avec son volume, on arrive à des résultats très voisins et cela évite la détermination de D et de R.

Dans (1), faisons $D = 1$ et $R = 0$, elle devient :

$$E = V \cdot \frac{Q - 100\Delta}{Q}$$

ou, ce qui est la même chose :

$$E = V \frac{a - \Delta}{a}. \quad (2)$$

C'est l'expression initiale rapportée à un volume quelconque de mélange. Elle suffit pour la pratique courante.

Voici quelques exemples de mouillages, avec, en regard, le calcul de E pour chacune des deux formules (1) et (2) :

					Calculé d'après (1).	Calculé d'après (2).
(1)	Lait....... 30cc Eau....... 3	V = 33	Δ......... D........ R 0/0.....	0,50 1,0307 10.57	2.8	2.9 au lieu de 3
(2)	Lait....... 30cc Eau....... 6	V = 36	Δ......... D........ R 0/0.....	0,45 1,0287 10.1	6.07	6.51 au lieu de 6
(3)	Lait....... 30cc Eau....... 10	V = 40	Δ......... D........ R 0/0.....	0,40 1,0262 9.7	10.1	10.8 au lieu de 10
(4)	Lait....... 20cc Eau....... 10	V = 30	Δ......... D........ R 0/0.....	0,35 1,0255 10.3	10.06	10.8 au lieu de 10
(5)	Lait....... 37cc Eau....... 10	V = 47	Δ......... D........ R 0/0.....	0,42 1,0264 8.91	10.4	11.09 au lieu de 10
(6)	Lait....... 10cc Eau....... 20	V = 30	Δ......... D........ R 0/0.....	0,15 1,0114 5.30	20.9	21.8 au lieu de 20

On voit que les résultats simplifiés donnés par (2), diffèrent peu des autres. Quant aux résultats fournis par (1), les divergences avec la réalité s'accusent surtout avec les grandes dilutions. Est-ce dû à une modification moléculaire? C'est possible. Ce qui est probable, c'est que les différences sont surtout liées à l'incertitude de la mesure rigoureuse d'un volume.

Les dilutions ci-dessus ont été faites avec de l'eau distillée. L'eau ordinaire exigerait une petite correction de Δ. Cette correction est si minime, pour l'eau de Paris par exemple, qu'elle devient absolument inutile dans la pratique.

J'ai dit plus haut que l'altération spontanée augmente la valeur de Δ. Il pourrait donc se produire une compensation de la dilution par une altération consécutive. A cet égard je fais observer que le fait, possible dans la limite de 1 à 2 centièmes de degré, serait au delà, facile à déceler. Un semblable lait perdrait de ce chef sa valeur marchande, car il suffirait de le faire bouillir pour le voir coaguler immédiatement. C'est donc une précaution accessoire à ajouter à la détermination cryoscopique.

J'ai examiné quelques laits de fruiteries de Paris. Ils contiennent tous un *cinquième* ou un *dixième d'eau*. Je n'en ai pas, jusqu'à ce jour, trouvé d'autre. Pour une même maison, on retrouve toujours sensiblement le même mouillage.

Je n'ai pas encore étudié d'autres altérations possibles. Le présent travail, en effet, n'a pas été entrepris dans le but spécial de l'analyse du lait. Les résultats ci-dessus constituent des documents accessoires pour l'établissement d'une loi plus générale que j'ai formulée au début de cette note. S'ils sont pratiquement importants, cela tient à la simplicité même de la loi physiologique dont ils dépendent et qui trouve dans cette application un appui considérable.

Je compte néanmoins étudier un certain nombre d'altérations possibles. Je pense même, dès à présent, que toutes trouveront une solution simple par la réunion des diverses autres constantes physiologiques dont j'aurai à parler, je l'espère, plus tard.

Il est certain, en tous les cas, qu'aucun élément chimique isolé ne saurait jamais fournir une notion rigoureuse de l'état de pureté d'un lait donné. Car le nombre de molécules, dans un poids d'eau du lait étant constant, toute modification chimique ne peut se faire que par substitution moléculaire de certains éléments chimiques à d'autres. Le poids des molécules et la densité de leurs solutions étant variables, le résidu et la densité du lait doivent varier en raison directe de ces substitutions.

Pour terminer, je fais remarquer que la stérilisation du lait, d'après le résultat obtenu sur le lait de la Gallia, ne semble pas modifier le point de congélation normal. Le fait est important à noter et peut être utilisé en cas d'expertise.

ERRATA

(Tome 13)

Page 25, ligne 1. — *Au lieu de :* dicarbonate, *lire :* dicarbocate.
Page 97, ligne 20. — *Au lieu de :* Lentreit, *lire :* Lextreit.
Page 296, ligne 14. — *Au lieu de :* d'une huile bouillante, *lire :* d'eau chaude.
Page 310, ligne 14 en montant. — *Au lieu de :* $CeO^2 2$, *lire :* $CeO^2.2CeO$.
Page 322, ligne 15 en montant. — *Au lieu de :* Zenaische, *lire :* Jenaische.
Page 362, ligne 7 en montant. — *Au lieu de :* aratane, *lire :* arabane.
Page 364, ligne 12. — *Au lieu de :* t. **143**, *lire :* t. **163**.
Page 409, dernière ligne. — *Au lieu de* : $4H^2G$, *lire :* $4H^2O$.
Page 621, ligne 10. — *Au lieu de :* Vöhler, *lire :* Wöhler.
Page 908, ligne 14. — *Au lieu de :* servir même dans un liquide très réfrigérant, *lire :* se voir même dans un liquide très réfringent.

(Tome 14)

Page 3, ligne 5 en montant. — *Au lieu de :* Laszezynski, *lire :* Laszczynski.
Page 4, ligne 8 en montant. — *Au lieu de :* blanc, *lire :* bleu.
Page 7, ligne 7. — Après *ammoniaque*, mettre point-et-virgule au lieu de virgule.
— ligne 23. — *Au lieu de :* un gaz, *lire :* ce gaz.
Page 13, ligne 21. — *Au lieu de :* du Cheltenham, *lire :* de Cheltenham.
Page 16, ligne 19. — *Au lieu de :* $C^6H^5O.ONa$, *lire :* $C^6H^5O^2.ONa$.
Page 83, ligne 4 en montant. — *Au lieu de :* Heræns, *lire :* Heræus.
Page 149, ligne 4. — *Au lieu de :* cadmiun, *lire :* cadmium.
Page 151, ligne 12. — *Au lieu de :* Krataner, *lire :* Krakauer.
Page 355, ligne 13. — *Au lieu de :* chlorure de platine, *lire :* chlorure de nickel.
Page 435, ligne 10. — *Au lieu de :* $\sqrt{\ }$ (rac. carrée), *lire :* $\sqrt[3]{\ }$ (rac. cubique).
— ligne 17. — *Au lieu de :* étendu, *lire :* étendue.
Page 610, ligne 11 en montant. — *Au lieu de :* 200 mètres, *lire :* 20 centimètres.
Page 611, ligne 12. — *Au lieu de :* barres, *lire :* bornes.
— ligne 14. — *Au lieu de :* un second, *lire :* le second.
Page 764, ligne 7. — *Au lieu de :* azosafranine, *lire :* aposafranine.
Page 772, ligne 18. — *Au lieu de :* masse, *lire :* mesure.
Page 775, ligne 21. — *Au lieu de :* purs, *lire :* peu.
— ligne dernière. — *Au lieu de :* précédentes, *lire :* précédents.
Page 825, ligne 1. — *Au lieu de :* Jaubert, *lire :* Joubert.

Page 850, lignes 2, 5 et 7. — *Au lieu de :* s. v., *lire :* s. u.
— ligne 4. — *Au lieu de :* alcaloyliques, *lire :* alcoyliques.
— ligne 7 en montant. — *Au lieu de :* SCHIELDS, *lire :* SHIELDS.
Page 851, ligne 12 en montant. — *Au lieu de :* s. v., *lire :* s. u.
Page 918, ligne 4. — Le signe de milieu est = au lieu de +.
Page 940, ligne 6 en montant. — *Au lieu de :* MELDODA, *lire :* MELDOLA.
Page 972, ligne 9. — *Au lieu de :* du soufre, *lire :* de soufre.
— ligne 10. — *Au lieu de :* Lunembourg, *lire :* Luxembourg.

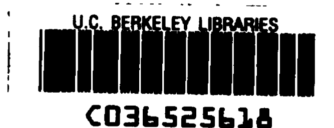


Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 40.12.95.






U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036525618